Série A, n° 4306
N° d'ordre
5157

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre GUIRALDENQ
Attaché de Recherches au C. N. R. S.

1re THÈSE

Etude par les radiotraceurs de l'autodiffusion en volume et aux joints du fer gamma et de la transformation allotropique alpha-gamma

2e THÈSE - **Propositions données par la Faculté**

Soutenues le 6 juin 1964 devant la Commission d'examen

MM. A. GUINIER, Président
J. BENARD, P. LACOMBE } Examinateurs

ÉDITIONS MÉTAUX - 32, rue du Maréchal-Joffre - Saint-Germain-en-Laye (Seine-et-Oise)

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre GUIRALDENQ
Attaché de Recherches au C. N. R. S.

1re THÈSE

Etude par les radiotraceurs de l'autodiffusion en volume et aux joints du fer gamma et de la transformation allotropique alpha-gamma

2e THÈSE - **Propositions données par la Faculté**

Soutenues le 6 juin 1964 devant la Commission d'examen

MM. **A. GUINIER,** Président
J. BENARD } Examinateurs
P. LACOMBE }

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

PROFESSEURS

Doyen ..... **M. ZAMANSKY**

MM.	G. Julia	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	Prenant	T	Anatomie et Histologie comparée.
	Grassé	T	Evolution des êtres organisés.
	Prévost	T	Chimie organique.
	Wyart	T	Minéralogie et cristallogr.
	Teissier	T	Zoologie.
	Mangenot ..	T	Biologie végétale (Orsay).
	P. Auger ..	T	Physique quantique et relativité.
	Monnier	T	Physiologie générale.
	Piveteau	T	Paléontologie.
	Rocard	T	Physique (E.N.S.).
	Cartan	T	Mathématiques (E.N.S.).
	Laffitte	T	Chimie générale.
	Favard	T	Géométrie supérieure.
	Coulomb	T	Physique du globe.
	Mlle Cousin..	T	Biologie animale (S.P.C.N.).
	Chrétien ..	T	Chimie minérale.
	P. Drach....	T	Zoologie.
	Kastler	T	Physique (E.N.S.)
	Ephrussi ..	T	Génétique.
	Rivière	T	Géologie S.P.C.N. et sédim.
	Gautheret ..	T	Biologie végétale (P.C.B.)
	R. Lucas		Recherches physiques.
	A. Thomas ..	T	Biologie cellulaire.
	Arnulf	T	Optique appliquée.
	M. Morand..	T	Enseignement de physique.
	Soleillet ..	T	Physique (P.C.B.).
	Fortier	T	Mécanique expérimentale des fluides.
	Petit	T	Biologie maritime.
	Queney	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
	Gallien	T	Embryologie.
	Eichhorn ..	T	Botanique.
	De Cugnac ..	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
	Mlle Cauchois	T	Chimie physique.
	Thellier ..	T	Physique du globe.
	L'Héritier ..	T	Biologie générale (Orsay).
	Grivet	T	Radioélectricité (Orsay).
	Poncin	T	Mécanique générale.
	Dubreil	T	Arithmétique et théorie des nombres.
	Quelet	T	Chimie organique.
	Cagniard	T	Géophysique appliquée.
	Champetier..	T	Chimie macromoléculaire.
	Cuvillier ..	T	Micropaléontologie.
	Jung	T	Pétrographie.
MM.	Trillat	T	Microscopie et diffraction électronique.
	Wiemann	T	Chimie organique et structurale.
	Jacquinot ..	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
	Vassy	T	Physique de l'atmosphère.
	Destouches..	T	Théories physiques.
	Amiel	T	Chimie générale.
	Hocart	T	Minéralogie et cristallogr.
	J.-P. Mathieu	T	Physique (optique).
	Couteaux ..	T	Cytologie.
	May	T	Zoologie (Orsay).
	Choquet	T	Théorie des fonctions et topologie.
	Feldmann ..	T	Biologie végétale marine.
	Guinier	T	Physique des solides (Orsay).
	Jost	T	Physiologie comparée.
	Fortet	T	Calcul de probabilités et physique mathématique.
	Schwartz ..	T	Calcul différentiel et intégral.
	Chouard ..	T	Physiologie végétale.
	Malavard ..	T	Aviation (techn. aéronaut.)
	Brelot	T	Calcul différentiel et intégral.
	Normant ..	T	Synthèse organique générale.
	Benard	T	Chimie minérale
	Buvat	T	Botanique (E.N.S.).
	Dugué	T	Statistiques mathématiques.
	Soulairac ..	T	Psychophysiologie.
	Ulrich	T	Physiologie végét. appliquée.
	Maréchal ..	T	Optique théorique et appliquée.
	Kirrmann ..	T	Théories chimiques.
	Chadefaud ..	T	Botanique.
	Mlle Le Breton	T	Physiologie de la nutrition.
	Lelong	T	Application de l'analyse à la géométrie.
	Devillers ..	T	Anatomie et histologie comparées.
	Ehresmann ..	T	Topologie algébrique.
	Françon	T	Physique (S.P.C.N.).
	Glangeaud ..	T	Géographie physique et géologie dynamique.
	Godement ..	T	Mathématiques (M.P.C.).
	Pisot	T	Techn. math. de la physique
	Roch (E.) ..	T	Géologie.
	Schatzmann..	T	Astrophysique.
	Termier	T	Paléontologie stratrigraphique.

TEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

MM.	ZAMANSKY ..	T	Mathématiques générales.
	LENNUIER ..	T	Physique (P.C.B.).
	RIZET		Génétique (Orsay).
	ROUTHIER ..	T	Géologie appliquée.
	Mme TONNELAT	T	Physique théorique.
	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
	SOUCHAY	T	Chimie générale
	AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
	BRUSSET	T	Chimie systématique.
	M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
	Mme CHAIX ..	T	Chimie biologique.
	Mme HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.).
	PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
	BRUN	T	Mécanique théorique des fluides.
	LEDERER	T	Chimie biologique.
	Mme DUBREIL.	T	Mathématiques (agrégation).
	Mme LELONG .	T	Mathématiques II (E.N.S.).
	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
	COTTE	T	Physique électricité.
	DUBOIS J. E.	T	Chimie organique
	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
	MICHEL A. ..	T	Chimie minérale (Orsay).
	OLMER	T	Energétique générale.
	ROUAULT	T	Electricité (Orsay).
	GAUTHIER ..	T	Mécanique appliquée.
	BARCHEWITZ .	T	Chimie physique.
	BROSSEL	T	Physique atomique.
	BUSER	T	Physiologie comparée.
	CAMUS	T	Physiologie vég. (B.M.P.V.).
	CASTAING ..	T	Physique II (Orsay).
	CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie.
	MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
	NOIROT	T	Evolution des êtres organisés
	PANNETIER ..	T	Chimie générale (Orsay).
	POSSOMPES ..	T	Zoologie.
	PULLMANN ..	T	Chimie théorique.
	TEILLAC	T	Physique nucléaire et radioactivité.
	TONNELAT ..	T	Biologie physico-chimique.
	VILLE	T	Econométrie.
	WILLEMART ..	T	Chimie (P.C.B.).
	DODÉ	T	Chimie (Orsay)
	FREYMANN ..	T	Recherches physiques.
	GUINOCHET ..	T	Biol. vég. (S.P.C.N.) (Orsay).
	ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
	Mlle JOSIEN..	T	Chimie (S.P.C.N.).
	CHEVALLEY ..	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
	ARNOULT	T	Electronique (Orsay).
	CHAPELLE ..	T	Physique I (Orsay).
	DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
	DENY	T	Mathématiques gén. (Orsay)
	GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
	LUCAS G. ..	T	Géologie.
	ALLARD	T	Chimie physique.
	BERTHELOT ..	T	Physique fondamentale des Hautes Energies (Orsay).
	BRICARD	T	Météorologie et physique de l'atmosphère.
Mme	ALBE-FESSARD	T	Psycho-physiologie.

MM.	FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).
	M. JULIA		Etude des molécules complexes.
	LENDER	T	Biologie animale (S.P.C.N.), Orsay.
	MAGAT		Physico-chim. des radio-élém.
	Mlle QUINTIN	T	Electrochimie.
	MONOD	T	Chimie du métabolisme.
	BENOIT	T	Physiologie animale (Orsay).
	DE POSSEL ..	T	Analyse numérique.
	CHARLOT	T	Chimie analytique.
	LEMÉE	T	Physiologie végétale. (Orsay).
	GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).
	CHATELET M..	T	Chimie (P.C.B.).
	JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).
	MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.).
	BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).
	BERTEIN	T	Electronique (Orsay).
	BOUISSIÈRES		Radiochimie.
	Mme COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique physique.
	ELLENBERGER	T	Géologie des grandes régions du globe.
	FRANC	T	Biologie animale (P.C.B.).
	SCHNELL ..		Botanique tropicale (Orsay).
	STOLKOWSKI	T	Physiologie générale.
	ACHER	T	Chimie biologique (Orsay).
	BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).
	BEAUMONT ..		Biologie animale (S.P.C.N.).
	BLAMONT	T	Géophysique ionosphère.
	BOURREAU ..		Botanique
	CURIE D. ..		Physique (M.G.P.).
	DURANT-DELGA		Géologie
	FRÉON	T	Chimie organique (Orsay).
	HELLER	T	Physiologie végétale.
	TORTRAT	T	Calcul des probabilités.
	CAILLEUX ..	T	Géologie (S.P.C.N.).
	MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).
	DAUDEL	T	Mécanique ond. appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
	Mlle FOURCROY		Biologie végétale (S.P.C.N.).
	Mme CHOQUET-BRUHAT ..	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
	Mlle VEIL ..	T	Physiologie générale.
	LWOFF	T	Microbiologie.
	SIESTRUNCK..	T	Méc. phys. et expérimentale.
	LACOMBE	T	Métallurgie des mét. nucl. (Orsay).
	BROCHARD ..	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
	CABANNES ..	T	Mécanique générale.
	LESIEUR	T	Mathématiques I (Orsay).
	MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
	CAIRE		Géographie phys. et géol. dynamique.
	COMOLET	T	Mécanique des fluides.
	CORABŒUF ..		Physiologie animale (Orsay).
	DELLOUE		Physique de l'exosphère.
	GORENFLOT ..		Botanique II (Orsay).
	HOUILLON ..		Biologie animale P.C.B.
	JULLIEN J. ..		Chimie P.C.B.
	MALGRANGE ..	T	Tech. math. de la phys.
	OLIVIER		Antropologie.

	NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
	BLANC-LAPIERRE	T	Physique E.N.S. (Orsay).
	CHEVAUGEON..	T	Botanique (Orsay).
	KAHANE	T	Mathématiques (Orsay).
	SAMUEL	T	Mathématiques E.N.S. féminines.
	KOURGANOFF..	T	Astronomie (Orsay).
	THIRY	T	Mécanique céleste.
	ABELES	T	Physique S.P.C.N.
	AMAT	T	Physique P.C.B.
	AUBOIN	T	Géologie.
Mme	BENOIT-GUEUTAL	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
MM.	BOUGIS		Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).
	BRUHAT	T	Mathématiques M.P.C.
	BRUNN	T	Géologie historique (Orsay).
	CHABBAL	T	Physique M.G.P. (Orsay).
	DEHEUVELS ..	T	Mathématique propédeutique.
	D'ESPAGNAT ..	T	Physique théorique (Orsay).
	FURON	T	Géologie S.P.C.N.
Mme	GANS	T	Génétique.
MM.	GENEVES	T	Biologie végétale P.C.B.
	GUILBERT ..		Physique (C.U.S. Orléans).
	HUPE	T	Pétrographie.
	HOLLANDE ..	T	Biologie générale.
	LIONS	T	Analyse numérique.
	MAITTE	T	Chimie P.C.B.
	MEYER		Physique propédeutique.
	NICOLAS		Géologie appliquée.
	PANIGEL		Biologie générale.
	RAVIER		Pétrographie.
	ROSEAU	T	Mécan. théorique des fluides.
	ROUBINE	T	Electronique.
	SILBER	T	Chimie P.C.B.
	UEBERSFELD ..	T	Electronique.
	YVON	T	Théories Physiques.
	HERVÉ	T	Mathématiques.
	NÉRON	T	Mathématiq. M.P.C. (Orsay).
Mme	PECKER-WIMEL	T	Astrophysique.
MM.	BALKANSKY ..	T	Physique M.P.C.
	LE CORRE ..	T	Electricité.
	DELCROIX ..	T	Physique théorique (Orsay).
	GOURDIN		Phys. Théoriq. des Hautes-Energies (Orsay).
	LEHMANN ..	T	Physiq. Expér. des Hautes-Energies (Orsay).
	NATAF	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
	ECHALIER ..		Biologie animale P.C.B.
	BARRAUD		Physiologie cellulaire.
	LIORET		Physiologie végétale (Orsay).
	DARS		Géologie struc. et Géologie appliquée.
	CAMEFORT ..	T	Botanique (agrégation).
	VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle.
	BLAQUIÈRE ..		Electronique (Orsay).
	ARNOUS	T	Physique théorique.
	TATIBOUET ..		Chimie (C.S.U. Orléans).
	MALLIAVIN ..	T	Mathématique prop. (Orsay).
	GAUDEMAR ..		Chimie propédeutique.
	PEREZ Y JORBA	T	Physique Exp. des Hautes-Energies (Orsay).
	DAVID	T	Chimie (Agrég. Orsay).
	BROUSSE	T	Mécanique théorique.
	ROSCH	T	Astronomie.

Secrétaire général ..... R. POULLAIN.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé sous la direction de M. le Professeur LACOMBE, directeur du Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole des Mines de Paris, grâce au soutien matériel du Commissariat à l'Energie Atomique, puis du Centre National de la Recherche Scientifique.

Nous tenons à exprimer à M. LACOMBE, professeur à la Faculté des Sciences de Paris et à l'Ecole Nationale Supérieure de Mines, nos sentiments de très profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a toujours porté à nos recherches et pour l'orientation qu'il a su donner à notre travail.

Nous adressons nos très sincères remerciements à M. le Professeur GUINIER pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider notre jury de thèse. Nous exprimons aussi toute notre reconnaissance à M. le Professeur BÉNARD, qui a été notre parrain de thèse auprès du C.N.R.S. et qui a accepté de se joindre à notre jury.

Nous remercions très sincèrement M. LEYMONIE, dont l'expérience en matière de diffusion nous fut très utile au début de nos recherches, ainsi que nos camarades de thèse, M. AUCOUTURIER et R. PENELLE, dont l'aide et les critiques nous furent toujours précieuses. Nous remercions aussi très vivement notre camarade J. GRILHE, du Laboratoire de Physique des Solides de la Faculté des Sciences d'ORSAY, pour l'interprétation mathématique de nos derniers résultats.

Enfin, nous adressons nos sincères remerciements à la sympathique équipe du Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole des Mines et plus particulièrement à M. CIZERON, maître-assistant à la Faculté des Sciences et à M. WYON, chef de travaux à l'Ecole des Mines de Paris.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

PREMIER CHAPITRE

METHODES EXPERIMENTALES D'ETUDE DE L AUTODIFFUSION EN VOLUME ET INTERGRANULAIRE ET CHOIX D'UNE METHODE DE CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DU FER EN PHASE γ.

1. Analyse des différentes méthodes utilisées pour l'autodiffusion en volume.
2. Les différentes théories de la diffusion aux joints de grains.
   - 2.1. Théorie de Fisher.
   - 2.2. Théorie de Whipple.
   - 2.3. Autres théories de la diffusion intergranulaire.
3. Autodiffusion dans les polycristaux.
   - 3.1. Rôle de la température.
   - 3.2. Extrapolation des théories de la diffusion dans un joint de grains au cas d'un polycristal.
4. Méthode de Gruzin généralisée.

DEUXIEME CHAPITRE

APPLICATION DE LA METHODE DE GRUZIN GENERALISEE A L'AUTODIFFUSION DU FER EN PHASE γ.

1. Introduction.
2. Etudes antérieures.
3. Techniques expérimentales.
4. Mesure des coefficients de diffusion en volume et résultats expérimentaux.
5. Variation des coefficients de diffusion en volume en fonction de la taille des grains.
6. Mesure des coefficients de diffusion intergranulaire et résultats expérimentaux.
7. Influence de la pureté du métal sur l'autodiffusion intergranulaire.
8. Discussion des résultats.

TROISIEME CHAPITRE

ROLE DE L'AUTODIFFUSION DANS LA CINETIQUE DU FRITTAGE DU FER EN PHASE γ.

1. Introduction.
2. Conditions de validité des équations de Fick.
3. Résultats expérimentaux.
4. Conclusions.

QUATRIEME CHAPITRE

COMPARAISON ENTRE AUTODIFFUSION DU FER ET HETERODIFFUSION DU FER DANS LE NICKEL.

1. Introduction.
2. Diffusion du fer dans le nickel compact.
3. Diffusion du fer dans le nickel poreux.
4. Conclusions.

CINQUIEME CHAPITRE

APPLICATION DES RADIOTRACEURS A L'ETUDE DE L'INTERFACE α/γ DU FER.

1. Introduction.
2. Techniques expérimentales.
3. Mesure relative de l'énergie interfaciale.
4. Propriétés structurales de l'interface α/γ.
5. Discussion des résultats et conclusions.

SIXIEME CHAPITRE

MESURE ABSOLUE DE L'ENERGIE INFERCIALE α/γ. CAS PARTICULIER DES PLANS D'INTERFACE DE FAIBLE ENERGIE.

1. Introduction.
2. Analyse mathématique du profil de l'interface.
3. Application a quelques cas expérimentaux.
4. Cristallographie des plans d'interface de faible énergie.

CONCLUSIONS GENERALES.

REFERENCES.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550012_0046

Etude par les radiotraceurs de l'autodiffusion en volume et aux joints du fer gamma et de la transformation allotropique alpha-gamma

par Pierre GUIRALDENQ

Attaché de Recherches au C. N. R. S.
Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole des Mines de Paris

Introduction

Depuis une dizaine d'années déjà, les radiotraceurs ont apporté des résultats significatifs à un nombre important de problèmes de diffusion dans les métaux. En particulier, l'étude de l'autodiffusion a permis de vérifier la validité des modèles simples proposés par les théoriciens de la physique des solides pour expliquer les mécanismes mis en jeu au cours de la migration des atomes, en comparant les résultats de leurs calculs et les mesures expérimentales de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence de chaque phénomène.

Cependant, dans bien des cas, les recherches expérimentales ont été entreprises en négligeant l'aspect structural du métal étudié, conduisant alors à des résultats trop souvent approximatifs et difficilement reproductibles suivant la technique choisie :

L'autodiffusion du fer α avait fait l'objet, par exemple, d'un nombre important d'études depuis 1951 et, devant la divergence des énergies d'activation obtenues, une étude systématique fut entreprise au Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole des Mines par M. Leymonie qui montra en particulier l'influence de la diffusion intergranulaire sur la mesure des coefficients d'autodiffusion en volume. Cet auteur reprit donc ce problème dans son ensemble en partant de monocristaux de fer soumis à des traitements de diffusion isothermes, ce qui lui permit d'éliminer l'effet perturbateur des joints de grains pour la mesure des coefficients d'autodiffusion en volume.

Par contre, l'élimination de ce facteur structural paraît un objectif plus difficile à atteindre dans le cas du fer en phase γ. En effet, le passage du point de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ interdit toute expérience sur des monocristaux et ne permet pas de contrôler facilement la taille des grains. L'influence de la structure du métal sur la mesure des coefficients d'autodiffusion du fer γ, en volume et aux joints de grains, constituait donc un

nouveau champ d'étude qu'il était intéressant de poursuivre pour une connaissance plus précise de ce métal : c'est à ce problème que nous avons tenté d'apporter notre contribution.

Cependant, de nouvelles difficultés se présentent en raison du domaine de stabilité de la phase γ : les basses températures du domaine γ ne correspondent pas à une prédominance du phénomène d'autodiffusion intergranulaire sur la diffusion en volume, comme il était possible de l'observer pour les basses températures du domaine α, mais, au contraire, à une manifestation de ces deux mécanismes suivant une importance comparable. Il n'est plus possible alors d'étudier quantitativement la cinétique du phénomène d'autodiffusion intergranulaire γ en partant des mêmes hypothèses simplificatrices que celles qui étaient valables pour les joints de grains de la phase α. En effet, la théorie de Fisher n'est applicable que si le phénomène de diffusion aux joints est effectivement prédominant sur la diffusion en volume. S'il existe, au contraire, une diffusion importante dans le volume des cristaux à partir de chaque joint, on doit faire appel à la théorie de Whipple, qui donne une description rigoureuse du phénomène.

Enfin, en raison du domaine de températures où existe la phase γ, la diffusion superficielle du radiotraceur va constituer un phénomène très gênant au cours des recuits isothermes.

Nous avons donc été amenés à faire tout d'abord une étude critique des différentes méthodes expérimentales utilisées jusqu'à ces dernières années pour l'autodiffusion en volume, ainsi que des différentes théories qui permettent de décrire schématiquement le phénomène de diffusion aux joints de grains. Notre choix s'est porté ainsi sur une méthode faisant appel à la fois à la technique de sectionnement et aux méthodes d'absorption et qui permet de suivre parallèlement aux mesures de radioactivité le phénomène de diffusion par autoradiographie.

Nous montrerons d'abord de cette façon l'importance de la taille des grains sur la mesure des coefficients de diffusion en volume. Notre étude a permis ensuite de préciser quelques propriétés intéressantes des joints de grains en phase γ, en particulier sous l'influence des impuretés, puis des pores, dans le cas d'un matériau obtenu par frittage. Nous verrons que les basses températures du domaine γ permettent seules, pour le fer compact, d'obtenir une diffusion intergranulaire assez importante pour étudier quantitativement ce phénomène.

L'étude de l'importance relative des phénomènes de diffusion en volume et de diffusion intergranulaire au voisinage du point de transformation α/γ nous a conduit enfin dans une dernière partie à étudier la croissance des grains γ par passage du point de transformation et de définir ainsi différentes propriétés de l'interface α/γ en présence d'un gradient de température grâce aux radiotraceurs et à l'attaque thermique du métal.

Notre exposé est donc divisé en deux parties principales :

a) Les quatre premiers chapitres sont consacrés à la mesure quantitative des coefficients et des énergies d'activation de l'autodiffusion du fer en phase γ :

— Etude critique des différentes théories applicables à l'autodiffusion et choix d'une méthode expérimentale.

— Mesure des coefficients d'autodiffusion du fer γ en volume et aux joints de grains.

— Rôle de l'autodiffusion dans la cinétique du frittage du fer en phase γ.

— Etude comparée de l'autodiffusion du fer à l'hétérodiffusion du fer dans le nickel.

b) Les chapitres V et VI traitent le problème de la transformation allotropique α/γ simultanément par les radiotraceurs et l'attaque thermique superficielle :

— Importance de la pureté et du gradient de température sur la forme de l'interface α/γ et en particulier sur la présence de germes α au-dessus du point de transformation.

— Mesure absolue de l'énergie interfaciale et cristallographie des plans d'accolement α/γ correspondant à des équilibres de moindre énergie entre les deux phases.

PREMIER CHAPITRE

Méthodes expérimentales d'étude de l'autodiffusion en volume et intergranulaire et choix d'une méthode de calcul des coefficients de diffusion du fer en phase gamma

1. — ANALYSE DES DIFFERENTES METHODES UTILISEES POUR L'AUTODIFFUSION EN VOLUME

L'autodiffusion en volume est étudiée le plus généralement en déposant à la surface des échantillons une mince couche du même métal rendu radioactif. Ceci peut se faire, par exemple, par électrolyse : on est alors en présence d'un solide semi-infini. Une deuxième méthode, moins fréquente, consiste à former des couples par soudure entre métal inerte et métal uniformément activé. Parmi ces méthodes, la première est en général la plus pratique à mettre en œuvre.

Sans reprendre en détail la démonstration des lois mathématiques auxquelles obéissent les phénomènes de diffusion, rappelons cependant les principes de base du calcul :

Si la diffusion s'effectue dans une seule direction OX normale à l'interface initiale, le transport de matière est alors régi par la deuxième équation de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad (1)$$

dans laquelle c est la concentration en atomes radioactifs ayant participé à la diffusion, t la durée de l'expérience à la température T considérée et D le coefficient de diffusion. Ce dernier terme est relié à la température par la relation d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp (-Q/RT) \qquad (2)$$

où R est la constante des gaz parfaits;

D_0 le facteur de fréquence;

Q l'énergie d'activation du phénomène.

La résolution de l'équation de Fick, compte tenu des conditions initiales et des conditions aux limites du système, permet de définir la concentration c en fonction de la distance x au dépôt, ou bien à l'interface métal de base - métal activé suivant l'un ou l'autre des deux cas envisagés ci-dessus.

Si l'on considère le solide semi-infini, la concentration c est donnée par la relation :

$$c = \frac{Q}{\sqrt{\pi D t}} \exp [-x^2/4 D t] \qquad (3)$$

Q étant la quantité totale de substance diffusante. On suppose ici, dans tous les cas, que l'activité du dépôt radioactif initial ne reste pas constante au cours du recuit de diffusion. Pour appliquer cette méthode, il importe donc que le dépôt initial ait une épaisseur suffisante. Pour la même raison, on doit également éviter des temps de recuit trop longs.

Dans le cas de deux solides semi-infinis accolés, on a :

$$C = \frac{C_0}{2} [1 - \mathrm{erf} (x/2\sqrt{D t})] \qquad (4)$$

où C_0 est la concentration initiale à l'interface.

Dans la pratique, les mesures de concentration se ramènent à des mesures d'activité que l'on peut classer en deux grands groupes: d'une part, la *méthode de sectionnement*, et, d'autre part, les *méthodes d'absorption :*

1° Dans la méthode de sectionnement, on découpe, après le traitement de diffusion, des tranches de l'échantillon parallèles à l'interface, donc perpendiculaires à l'axe OX et, à chaque opération, on récupère les copeaux dont on mesure l'activité au moyen d'un compteur convenable. La variation de l'activité des sections en fonction de la profondeur permet de déterminer le coefficient de diffusion. L'avantage essentiel de cette méthode est de ne pas tenir compte des caractéristiques d'absorption des rayonnements émis, en raison de la faible épaisseur des copeaux mais, par contre, elle nécessite l'emploi d'un appareillage précis pour l'usinage afin de déterminer avec précision l'épaisseur de la couche découpée et de mesurer la totalité de l'activité de cette couche. Le mode de découpage est aussi une cause d'erreur. Il est, en effet, nécessaire que les épaisseurs enlevées restent vigoureusement parallèles à l'interface initiale. On peut diminuer l'erreur sur la parallèle en réduisant

la dimension transversale de l'éprouvette, mais, bien entendu, pour une même épaisseur de sectionnement, la précision sur la mesure de l'activité devient plus faible.

2° *Les méthodes d'absorption* se sont développées devant les inconvénients dus à la méthode de sectionnement. Elles ont toutes le même principe : on effectue le dépôt radioactif à la surface du métal, puis on mesure, en fonction du temps de recuit de diffusion isotherme, la variation de l'*activité globale* de l'échantillon.

Connaissant la loi d'absorption du rayonnement utilisé, on peut alors déduire le coefficient de diffusion. Parmi ces méthodes, citons celle de Steigman, Shockley et Nix dans laquelle on enregistre la chute d'activité du dépôt pour des durées de diffusion isotherme progressivement croissantes [1] : c'est *la méthode de décroissance simple*. D'autres méthodes du même type seront examinées en étudiant les travaux antérieurs relatifs à l'autodiffusion du fer en phase γ. Citons encore la méthode des deux surfaces, due à Kryukov et Jhoukhovitsky [2], où l'on mesure en fonction du temps l'activité de la surface recouverte par le dépôt et l'activité détectable par la face opposée de l'échantillon dont l'épaisseur initiale est prise inférieure à 100 microns. Mais ces méthodes, dans leur principe très séduisantes, supposent *à priori* que le dépôt contribue uniquement à la diffusion en volume dans le métal étudié : en fait, *elles ne tiennent compte en aucun cas de la diffusion superficielle*. Ce dernier phénomène est loin d'être négligeable et les méthodes d'absorption peuvent conduire à des résultats souvent erronés. En effet, pour obtenir une pénétration de la diffusion en volume assez grande, il faut atteindre des températures assez élevées pour lesquelles la vitesse de diffusion superficielle est si considérable que chaque face de l'échantillon se recouvre d'une partie du dépôt radioactif initial dès les premiers instants du recuit. Nous en verrons plus loin un exemple, dans le cas du fer en phase γ. Pour obtenir des mesures correctes, il faudrait donc éliminer sur les sections de l'échantillon et sur la face opposée au dépôt une épaisseur convenable de métal. Mais les méthodes précédentes n'autorisent pas une telle simplification du problème.

Gruzin [3] a cependant imaginé une méthode qui participe à la fois de la méthode de sectionnement et de la méthode d'absorption. Nous l'avons utilisée pour nos expériences et celle-ci sera étudiée plus en détail dans un autre paragraphe.

Nous n'avons jusqu'ici fait aucune hypothèse sur la microstructure de l'échantillon soumis à la diffusion. On cherche, en général, à obtenir des monocristaux pour étudier l'autodiffusion en volume. Malheureusement, dans le cas de structures métalliques seulement stables à hautes températures, il n'est pas possible, en général, d'opérer sur des échantillons monocristallins. C'est pourquoi nous étudierons plus loin le cas des polycristaux où interviennent éventuellement l'influence perturbatrice des joints de grains suivant la température du recuit de diffusion.

2. — LES DIFFERENTES THEORIES DE LA DIFFUSION AUX JOINTS DE GRAINS

L'autodiffusion intergranulaire a pris pour la première fois, en 1951, un caractère quantitatif par l'analyse mathématique de Fisher [4]. Le modèle utilisé par Fisher est simple dans son principe et reste très éloigné des cas rencontrés dans la pratique avec les polycristaux.

2.1. Théorie de Fisher

Fisher envisage le cas d'un joint de grains normal à la surface libre de l'échantillon sur lequel a été déposée une mince couche de métal radioactif. Nous sommes ici en présence d'un solide semi-infini pour lequel il va exister une zone de diffusion préférentielle due à l'imperfection du joint de grain dont la largeur sera désignée par δ (fig. 1). En l'absence du joint, on observerait, au cours du traitement, une avancée uniforme du front de

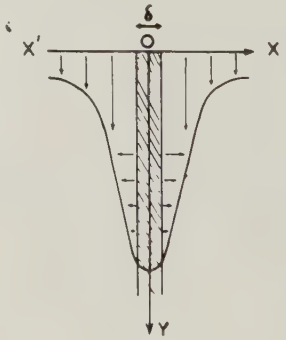


Fig. 1

Schéma de la diffusion dans un bicristal présentant un joint de largeur δ perpendiculaire à l'interface métal de base - dépôt radioactif.

diffusion. Par la présence du joint, les atomes radioactifs du dépôt vont diffuser plus vite, du moins aux basses températures, dans le joint que dans la masse du métal. Ces derniers subissent ensuite une diffusion latérale dans le volume des cristaux voisins, suivant les directions OX et OX' perpendiculaires au plan du joint de grains.

Soit OY l'axe principal de diffusion parallèle au joint de grains. On peut écrire que dans le volume des cristaux, la diffusion est régie par la deuxième équation de Fick, soit :

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = D_v \Delta C_v \qquad (5)$$

D_v étant le coefficient de diffusion en volume.

Pour le joint, on aura de même :

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \Delta C_j \qquad (6)$$

C_j et D_j étant respectivement la concentration en atomes radioactifs dans le joint et le coefficient de diffusion intergranulaire.

Au point d'intersection de la limite du joint et d'une courbe d'équiconcentration, on peut écrire que :

1) La concentration est la même dans le joint et dans la masse, c'est-à-dire :

$$C_j\ (x = \pm\ \delta/2) = C_v\ (x = \pm\ \delta/2) \qquad (7)$$

2) La courbe d'équiconcentration est continue :

$$D_v \left[\frac{\partial C_v}{\partial x}\right]_{x = \pm\ \delta/2} = D_j \left[\frac{\partial C_j}{\partial x}\right]_{x = \pm\ \delta/2} \qquad (8)$$

En supposant que le contour d'équiconcentration est symétrique par rapport à OY, on a :

$$C_j\ (x, y, t) = C_j\ (o, y, t) + \frac{x^2}{2}\left[\frac{\partial^2 C_j\ (x, y, t)}{\partial x^2}\right]_{x = 0} \qquad (9)$$

En reportant cette valeur dans les expressions (5), (6) et (7), le problème se ramène à la résolution de l'équation différentielle :

$$D_j \frac{\partial^2 C_v}{\partial y^2} + 2\ \frac{D_v}{\delta}\frac{\partial C_v}{\partial x} = \frac{\partial C_v}{\partial t} \qquad (10)$$

Si l'on considère alors seulement les régions loin de l'interface initiale où la *diffusion au joint de grains prédomine sur la diffusion en volume*, on peut écrire que :

$$\left|\frac{\partial C}{\partial y}\right| \ll \left|\frac{\partial C}{\partial x}\right| \quad \text{et par suite} \quad \left|\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}\right| \ll \left|\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right|$$

En reprenant alors les équations (5), (6), (7), (8) et en supposant que $\frac{\partial C}{\partial t}$ dans le joint est tel que :

$$\left[\frac{\partial C_j}{\partial t}\right]_{\text{joint}} \gg \left[\frac{\partial C_v}{\partial t}\right]_{\text{dans la masse}}$$

on obtient :

$$C_v = C_o \exp\left[-\frac{1}{\pi^{1/4}}\frac{\eta}{\beta^{1/2}}\right] \operatorname{erf}\frac{\xi}{2} \qquad (11)$$

avec :

$$\xi = \frac{x - \delta/2}{\sqrt{D_v t}} \qquad \beta = \frac{y}{\sqrt{D_v t}} \qquad \eta = \frac{D_j \delta}{2\, D_v \sqrt{D_v t}} \qquad (12)$$

Si l'on néglige la largeur du joint de grains devant x, la concentration au voisinage du joint est donnée par :

$$C_v = C_o \exp\left(-\frac{1}{\pi^{1/4}}\frac{\eta}{\beta^{1/2}}\right) \operatorname{erf}\frac{x}{2\sqrt{D_v t}} \qquad (13)$$

Supposons alors qu'en appliquant la méthode de sectionnement, on découpe à la profondeur y une tranche d'épaisseur Δy. A un facteur de comptage près, l'intensité des rayonnements émis par la couche Δy est :

$$I_y = K \int_y^{y+\Delta y} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{1}{\pi^{1/4}}\frac{y}{\sqrt{D_v t}}\frac{1}{\beta^{1/2}}\right] \operatorname{erfc}\frac{x}{2\sqrt{D_v t}}\, dx\, dy.$$

ou encore, en posant : $\frac{x}{2\sqrt{D_v t}} \simeq 0$

$$I_y = K' \exp\left[-\frac{1}{\pi^{1/4}}\frac{y}{\sqrt{D_v t}}\frac{1}{\beta^{1/2}}\right] \Delta y.$$

l'activité spécifique $\frac{I_y}{\Delta_y}$ est alors :

$$A_y = \frac{I_y}{\Delta_y} = K' \exp\left[-\frac{1}{\pi^{1/4}}\frac{1}{\sqrt{D_v t}}\frac{1}{\beta^{1/2y}}\right] \qquad (14)$$

La variation linéaire de la quantité log A_y en fonction de la profondeur permet ainsi de calculer la pente de la droite obtenue :

$$p = -\frac{2^{1/2}}{(\pi D_v t)^{1/4}} \sqrt{\frac{D_v}{D_j \delta}} \qquad (15)$$

Connaissant D_v, on peut alors en déduire $D_j\delta$ qui caractérise la vitesse de diffusion au joint de grains.

En général, les mesures de coefficients de diffusion intergranulaire ne se font qu'à très basse température de façon à éviter une importance trop grande de la diffusion en volume. C'est dans ces conditions seulement que l'on peut admettre les hypothèses simplificatrices qui ont conduit le calcul de Fisher. De plus, la seule quantité mesurable étant $\frac{D_j\delta}{D_v}$ il est nécessaire de connaître D_v pour calculer $D_j\delta$. D_v est alors obtenu par extrapolation à partir des valeurs mesurées à hautes températures. Il s'ensuit une imprécision sur la valeur de D_v et, par suite, sur $D_j\delta$.

2.2. Théorie de Whipple

Whipple a repris en 1954 le problème de la diffusion intergranulaire à partir du modèle simple proposé par Fisher, à savoir celui d'un joint de grains perpendiculaire à l'interface métal de base - dépôt radioactif, sans imposer *à priori* de conditions restrictives [5] : *on ne suppose plus que la diffusion intergranulaire est le phénomène prédominant.*

L'équation (10) est intégrée au moyen de la transformation de Fourier-Laplace. La solution exacte donnant la concentration C à la distance y de la surface et *en un point quelconque du volume des cristaux est la somme de deux termes :*

$$C = C_1 + C_2 \qquad (16)$$

dans laquelle :

$$C_1 = C_o \operatorname{erfc} \frac{\eta}{2}$$

et :

$$C_2 = \frac{\eta}{2\sqrt{\pi}} \int_1^{\Delta} \sigma^{-3/2} \exp\left(-\frac{\eta^2}{4\sigma}\right) \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\Delta - 1}{\Delta - \sigma}}\left(\xi + \frac{\sigma - 1}{\beta}\right)\right] d\sigma \qquad (18)$$

σ étant une variation d'intégration, avec :

$$\eta = \frac{y}{\sqrt{D_v t}} \qquad \xi = \frac{x}{\sqrt{D_v t}} \qquad \beta = \frac{D_j \delta}{2 D_v \sqrt{D_v t}}$$

et

$$\Delta = \frac{D_j}{D_v}$$

C_1 représente la contribution de la diffusion en volume,

C_2 la contribution de la diffusion intergranulaire. Remarquons que celle-ci sera d'autant plus importante que le facteur β sera plus grand.

Comme on peut le voir, la solution mathématique de l'équation exprimant c_2 est difficile. Whipple a donné des expressions de c_2 dont l'intégration numérique devient plus simple, en tenant compte de certaines approximations qui sont les suivantes :

1) Si Δ tend vers l'infini, c'est-à-dire si la diffusion intergranulaire devient prépondérante et en supposant que η n'est pas du même ordre de grandeur que Δ, on peut écrire :

$$C_2 = \frac{\eta}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 \exp\left(-\frac{\eta^2 \tau^2}{4}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{2}\frac{1}{\tau^2\beta} - \frac{1}{\beta} + \xi\right) d\tau \qquad (19)$$

τ étant une variable d'intégration.

2) Si l'on admet que ξ est très petit, c'est-à-dire que si l'on se trouve près du joint et si $\eta \gg 1$, c'est-à-dire si l'on étudie la diffusion à grande profondeur, l'intégrale de la fonction c_2 s'exprime par la solution numérique suivante :

$$c_2 \simeq 1{,}159\ \beta^{1/2}\ \eta^{-2/3}\ \exp\left[-0{,}473\ \beta^{-2/3}\ \eta^{4/3} + 0{,}396\ \beta^{-4/3}\ \eta^{2/3}\ (1 - \beta\xi) + 0\ (\beta^{-2}\ (1 - \beta\xi)^2)\right]$$

Cette formule n'est valable que si $\frac{C}{C_o}$ est déjà très petit $\left(\frac{C}{C_o} < 0{,}1\right)$. Whipple a alors tracé des séries de courbes donnant η en fonction de ξ pour différentes valeurs de β (0,1 — 1 — 10) et pour des concentrations de 0,8, 0,6, 0,4 et 0,2.

Cabane a complété ces calculs à partir de l'équation (19) pour des concentrations plus

faibles, pour des valeurs plus élevées de η et aussi pour $\beta = 0{,}3 - 0{,}5 - 5 - 50$ et 100. En pratique, on peut alors choisir deux valeurs de η, η_1 et η_2 suffisamment élevées pour *que la diffusion en volume soit négligeable* et calculer les variations du rapport théorique des concentrations, $\frac{C\ \eta_1}{C\ \eta_2}$, en fonction de β. En déterminant $\frac{C\ \eta_1}{C\ \eta_2}$ par comptage, il est alors possible de calculer β et par suite $\frac{D_j\ \delta}{D_v}$. Cette méthode a été appliquée récemment pour étudier l'autodiffusion des ions dans les halogénures alcalins [6].

Aussi bien dans la théorie de Whipple que dans celle de Fisher, on suppose que la concentration du dépôt radioactif initial ne varie pas au cours de l'expérience de diffusion.

D'autres auteurs ont envisagé la diffusion intergranulaire pour des conditions initiales différentes.

2.3. Autres théories de la diffusion intergranulaire

2.3.1. En 1957, Borizov, Golikov et leurs collaborateurs [7] ont mis au point une méthode cinétique qui permet de suivre au cours du temps la pénétration du radioélément dans le volume des cristaux et dans les joints de grains, le compteur étant placé à quelques millimètres de l'échantillon, celui-ci restant toujours en température. Les auteurs supposent ici que l'appauvrissement du dépôt *contribue entièrement* à la diffusion dans le métal. La concentration en élément radioactif du dépôt à l'interface est une fonction du temps :

$$C\,(x,\ o,\ t) = J\,(t)$$

On ne considère plus ici le cas d'un seul joint de grains, mais celui de plusieurs joints parallèles, perpendiculaires à la surface libre du métal. Si l'on désigne par $2\,b$ la distance séparant deux joints, les conditions initiales du problème s'écrivent alors :

1) $J\,(0) = C_0$

C dépôt $= C_0$ pour $t = 0$.

2) On écrit que la variation de la quantité de métal à l'interface au cours du temps, c'est-à-dire pour $y = 0$, est la somme de deux termes correspondant respectivement à ce qui a diffusé dans le joint et à la quantité de matière qui a diffusé dans la masse à partir du joint. Si l'on désigne par h l'épaisseur du dépôt et si l'on considère une surface de longueur b (demi-distance entre deux joints voisins) et de largeur unité, on aura :

$$b\ x\ h\ \frac{d\,J}{d\,t} = D_j\ \frac{\delta}{2}\left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_{\substack{x=0\\y=0}} + \int_0^b D_v\left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_{y=0} d\,x.$$

Cette base de calcul admet aussi pour hypothèse que la diffusion superficielle est négligeable. Borisov et Golikov ont, d'autre part, poursuivi leur étude en reprenant les hypothèses de Fisher de façon à se placer dans le domaine des basses températures, c'est-à-dire avec β très grand.

2.3.2. Récemment Suzuoka [8] a proposé un nouveau calcul en partant des deux équations différentielles qui correspondent au même modèle traité par Fisher et Whipple :

soit

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_v\ \Delta\ C = D_v\left(\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)$$

pour $|x| > \delta/2$, c'est-à-dire à l'extérieur du joint de grains et

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_j\ \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{2\ D_v}{\delta}\cdot\frac{\partial c}{\partial x}$$

à l'intersection de la courbe d'équiconcentration et de la limite du joint de grains.

Cependant les conditions imposées au dépôt radioactif initial sont différentes : le dépôt joue le rôle de *source instantanée*, c'est-à-dire que la concentration du dépôt en atomes radioactifs ne reste pas constante.

Du point de vue structural, Suzuoka suppose que la couche déposée présente une texture très prononcée parallèle à OY. Dans ce cas, compte tenu de la présence de défauts capillaires perpendiculaires à la surface, la diffusion dans le dépôt serait très anisotrope, d'où son rôle de source instantanée. *Ceci n'est valable qu'en admettant une très faible diffusion superficielle.*

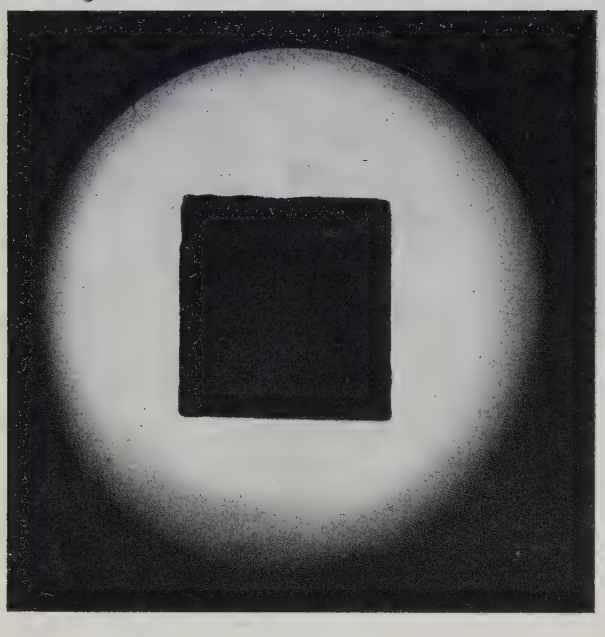
On écrit alors que la quantité de substance déposée pour $t = 0$ existe seulement à la surface et que sa distribution s'exprime par une fonction δ :

$$C\ (x,\ y,\ 0) = K\ \delta\ (y)$$

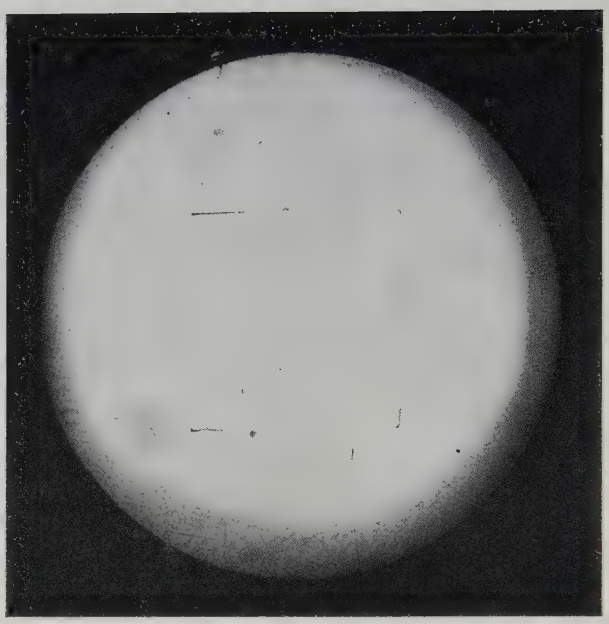
K étant la quantité de dépôt radioactif par unité de surface :

$$C\ (x,\ 0,\ t) = C\ (x,\ t)$$

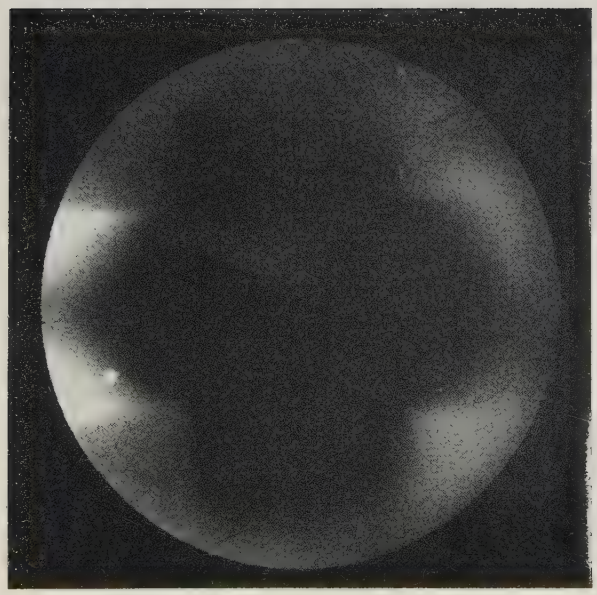
$$C\ (\infty,\ \infty,\ t) = 0.$$



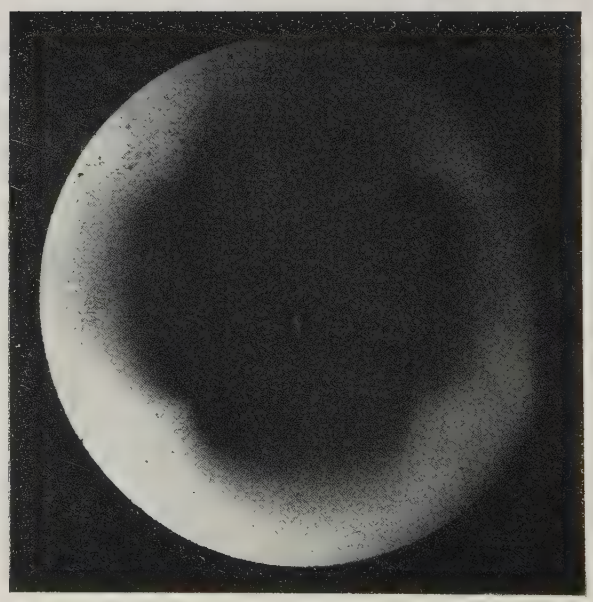
a G × 5



b G × 5



c G × 5



d G × 5

FIG. 2

a) Autoradiographie d'un dépôt de fer radioactif à la surface d'un échantillon avant le traitement de diffusion.

b) Autoradiographie de la face opposée.

c) Autoradiographie du même dépôt après un traitement de diffusion de 24 heures à 1 014 °C.

d) Autoradiographie de la face opposée après le même traitement.

Il n'est pas possible d'envisager la première condition initiale pour le domaine de stabilité de la phase γ du fer. En effet, après un traitement de 24 heures seulement à 1 014 °C, toutes les surfaces d'un même échantillon initialement recouvert de son dépôt sur *une seule de ses faces* sont contaminées par le fer radioactif (fig. 2). A ce stade, on voit que le noircissement du dépôt initial est malgré tout plus important que celui de la face opposée. Ceci tend à montrer que la répartition du fer radioactif n'a pas encore atteint son uniformité sur toute la surface. Ce sont seulement des recuits de plus longue durée qui permettront d'atteindre l'équilibre. Dans ces conditions, l'appauvrissement du dépôt ne peut pas correspondre à celui d'une source instantanée suivant la direction OY.

2.4. Conclusions

Aussi bien pour l'autodiffusion en volume que pour l'autodiffusion intergranulaire, la diffusion superficielle constitue un phénomène parasite très gênant dans les expériences. Il n'existe pas actuellement de méthodes tenant compte de ce facteur.

Cependant, si l'on admet que l'épaisseur du dépôt est suffisante et que, malgré la diffusion superficielle, on conserve une même concentration C_0 à l'interface initiale, il est alors possible d'appliquer la solution exacte de Whipple donnant en un point quelconque des cristaux la part d'activité due à la diffusion en volume et celle due à la diffusion intergranulaire.

3. — AUTODIFFUSION DANS LES POLYCRISTAUX

3.1. Rôle de la température

La mise en évidence du phénomène d'autodiffusion en volume ou du phénomène d'autodiffusion intergranulaire dans un polycristal dépend du domaine de températures choisies.

Trois cas principaux sont à considérer :

3.1.1. A très haute température (1 200-1 300 °C pour le fer γ par exemple), le mécanisme de diffusion en volume prédomine en raison de l'importance prise par les coefficients de diffusion D_v sur les coefficients de diffusion intergranulaire. L'observation autoradiographique des échantillons après plusieurs sectionnements suivant des plans parallèles à l'interface métal de base - dépôt montre toujours un noircissement homogène de l'émulsion. Le caractère polycristallin des échantillons est dans ce cas de moindre importance pour mesurer les coefficients de diffusion en volume : tout se passe comme si les phénomènes observés étaient identiques à ceux obtenus avec un monocristal. Seuls se manifestent au delà du front de diffusion et sur une très courte distance les contours d'équiconcentration situés de part et d'autre des joints (fig. 3 *a*). Ceux-ci sont, en général, très difficiles à révéler par autoradiographie, compte tenu de la faible zone occupée par les atomes radioactifs dans ces derniers au delà du front de diffusion. Cabane [6] a cherché les conditions permettant d'obtenir le meilleur

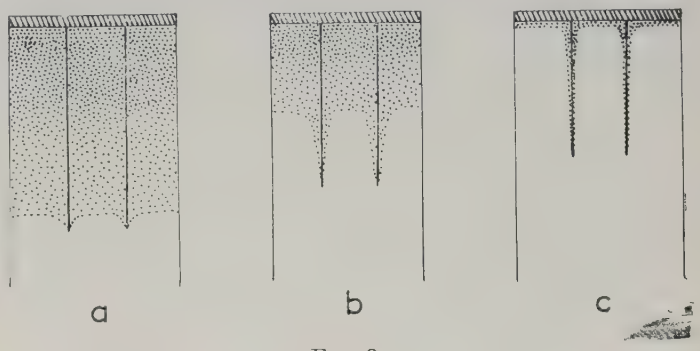


FIG. 3

a) Schéma de la diffusion dans un polycristal à haute température.
b) Schéma de la diffusion dans un polycristal dans un domaine de températures intermédiaires.
c) Schéma de la diffusion dans un polycristal à basse température.

contraste des émulsions photographiques afin de déceler les joints de grains pour des valeurs de $\frac{D_j \delta}{D_v}$ allant jusqu'à 10^{-5} cm. Dans ce but, du point de vue qualitatif seulement et pour une profondeur donnée, on a intérêt à réduire la durée des expériences. Dans le cas du fer en phase γ, l'étude de l'autodiffusion en volume, se faisant obligatoirement sur des polycristaux, a porté seulement jusqu'ici sur des domaines de températures dont la *limite inférieure était volontairement* fixée à 1 050-1 100 °C, afin d'éviter l'influence des joints de grains.

3.1.2. A très basse température, au contraire (à 600 °C par exemple pour le fer α[9]), c'est le phénomène de diffusion intergranulaire qui prédomine. La profondeur de la diffusion en volume suivant OY est petite et l'on observe une faible diffusion en volume normalement au plan du joint de grains (fig. 3 *c*). Si la température peut être diminuée sans accroître

démesurément la durée des recuits de diffusion, les joints de grains, pour une même distance à l'interface initiale, apparaîtront de plus en plus fins sur l'autoradiographie. Ceci est dû à une diminution de la diffusion latérale à partir de chaque joint de grains considéré. Dans ce cas, la variable réduite ξ utilisée par Whipple est négligeable et l'on peut faire des approximations très correctes en supposant $\xi = 0$.

C'est seulement dans ce domaine de températures que la théorie de Fisher est applicable. Exprimons ceci d'une façon plus rigoureuse en raisonnant sur le facteur :

$$\beta = \frac{D_j \delta}{2 D_v \sqrt{D_v t}}$$

Whipple a déterminé par le calcul la forme des contours d'équiconcentration pour les trois valeurs $\beta = 0{,}1$; $\beta = 1$ et $\beta = 10$. On connaît ainsi pour une valeur $\frac{C}{C_0}$ fixée, la profondeur de pénétration dans un joint que l'on caractérisera par la variable auxiliaire η. En appliquant la solution de Fisher, on peut de même calculer quelle est la concentration dans le joint à la profondeur réduite η. On montre ainsi que l'accord est d'autant meilleur entre la solution de Fisher et la solution de Whipple que η est plus grand. En supposant que l'approximation de Fisher est valable pour $\beta > 10$ et que la largeur moyenne des joints de grains est de l'ordre de 10 Å, on peut calculer quelle doit être la valeur minimum de $\frac{D_j}{D_v}$ pour appliquer encore cette théorie. On montre facilement que $\frac{D_j}{D_v}$ doit être supérieur à $10^4 - 10^5$ [10].

Aux basses températures, l'étude de la diffusion intergranulaire suppose aussi que la taille des grains n'est pas trop petite afin d'éviter que les courbes d'équiconcentration se recouvrent.

Dans le cas contraire, c'est-à-dire pour un nombre trop faible de joints, il ne serait plus possible d'envisager le comportement d'un ensemble de joints comme une moyenne statistique de toutes les orientations possibles.

3.1.3. Cas des températures intermédiaires

Les phénomènes de diffusion en volume et de diffusion intergranulaire ont alors une importance comparable. En pratique, pour un temps de recuit assez long, on observera deux zones distinctes : une première zone, située en dessous du dépôt radioactif initial, correspondra à la diffusion en volume; une deuxième zone, au delà du front de diffusion en volume, sera l'objet de la diffusion aux joints des grains (fig. 3 *b*). C'est le cas par exemple du fer α dans le domaine de températures comprises entre 750° et 850 °C. Leymonie a montré que le rapport de la pénétration intergranulaire à la pénétration en volume était à peine égal à deux pour une température voisine de 790 °C et correspondait à $\frac{D_j \delta}{D_v}$ compris entre 10^{-2} et 10^{-3} cm. Dans le cas du fer γ la coexistence des deux phénomènes est du même ordre de grandeur dans l'intervalle 910° - 1 000 °C environ.

Dans de telles conditions, dès les premières heures du recuit de diffusion, on doit observer une diffusion rapide par le volume des grains mais aussi une diffusion non négligeable par les joints de grains. Si l'on prolonge le temps de recuit pour obtenir suivant l'axe OY une pénétration suffisante en volume, la diffusion latérale suivant X'OX à partir de chaque joint viendra perturber la part d'activité provenant du dépôt à travers la masse des grains et suivant la direction OY. Pour une profondeur donnée, l'effet global de ces deux mécanismes de diffusion en volume suivant deux directions perpendiculaires sera d'autant plus grand que les joints de grains seront orientés de façon quelconque et d'une façon plus générale que la *taille des grains sera petite*. Des mesures quantitatives d'autodiffusion en volume imposent donc, dans ce cas, le choix d'éprouvettes monocristallines ou à très gros grains. Si les grains sont très petits, la variation de la concentration en fonction du carré de la profondeur pourra être encore globalement une relation linéaire, caractéristique en principe d'une diffusion en volume, mais le coefficient de diffusion trouvé ne sera qu'*un coefficient de diffusion en volume apparent*.

Considérons maintenant le cas de la zone de diffusion aux joints de grains : la diffusion latérale très importante provoque de part et d'autre de chaque joint un enrichissement important en atomes radioactifs. *Les joints apparaîtront dans ce cas, par autoradiographie, beaucoup plus larges qu'à basses températures.*

Ces différentes remarques expliquent pourquoi seul l'aspect qualitatif de la diffusion intergranulaire a été étudié jusqu'ici dans les domaines de températures intermédiaires où diffusion en volume et diffusion aux joints coexistent avec une importance comparable. En effet, l' « élargissement » des joints de

grains ne permet plus de simplifier aussi aisément qu'à basse température les solutions mathématiques de Fisher et de Whipple. Nous ne pouvons plus supposer ici que la variable réduite ξ est négligeable. Il est alors nécessaire de reprendre la première solution de Whipple (formule 18), donnant à une profondeur donnée la concentration C_2 correspondant à la diffusion intergranulaire, puis d'intégrer cette quantité sur tout le domaine X'OX. On doit écrire :

$$\Phi = \int_{-\infty}^{+\infty} C_2 \, d\xi$$

Φ étant une grandeur physique proportionnelle à l'activité mesurée et correspondant à la diffusion aux joints de grains. Milford et ses collaborateurs [11] ont calculé cette fonction pour différentes valeurs de η et de β. On peut alors tracer les courbes théoriques donnant le rapport des concentrations aux joints et dans les zones avoisinantes pour deux valeurs différentes de η en fonction de β et les comparer aux courbes expérimentales dont on peut déduire le rapport des activités pour les mêmes valeurs de η choisies.

Comme l'a fait remarquer Cabane [6], les variables réduites ξ, η et β sont, à un facteur près, $\frac{1}{\sqrt{D_v t}}$, égales respectivement aux coordonnées x, y et $\frac{D_j \delta}{2 D_v}$. Ceci montre que la concentration en un point de coordonnées ξ, η ne dépend que de β.

Pour différentes températures, il est possible de maintenir le produit $D_v t$ constant en faisant varier la durée des expériences. La concentration en un point x, y ne dépendra alors que du terme $\frac{D_j \delta}{D_v}$ et variera avec lui. Pour faire des essais comparables on devra donc choisir des temps de recuit tels que $D_v t$ reste constant.

3.2. Extrapolation des théories de la diffusion dans un joint de grains au cas d'un polycristal

Nous avons vu que les différentes théories étudiées précédemment ne s'appliquaient qu'à un seul joint de grains perpendiculaire à la surface d'un échantillon formé par un bicristal. On peut se demander alors dans quelle mesure ces dernières théories sont applicables à des polycristaux et voir s'il est possible d'utiliser le modèle simple d'un seul joint pour un ensemble de joints de répartition statistique.

Levine et Mac Callum [12] ont tenté de reprendre le problème à la base en raisonnant directement sur un ensemble de polycristaux d'orientation quelconque :

Désignons par ε le pourcentage en volume de tous les joints dans le solide étudié et par σ l'aire totale d'un joint de grains par unité de volume.

Le calcul du flux de matière diffusant par unité de volume conduit alors à l'équation différentielle :

$$\varepsilon \frac{\partial C_j}{\partial t} = \frac{2}{3} \varepsilon D_j \frac{\partial^2 C_j (y, t)}{\partial y^2} - \sigma F_2 (y, t)$$

$F_2 (y, t)$ étant le flux d'atomes radioactifs diffusant à partir d'un joint dans la masse des grains adjacents et pour lequel la concentration superficielle est celle qui règne dans le joint : $C_j (y, t)$.

Pour les grandes profondeurs seulement, c'est-à-dire pour η très grand, la solution de Levine et Mac Callum conduit à l'expression de la concentration moyenne $C_m = f(y)$. On a dans ces conditions :

$$\frac{\partial C_m}{\partial y} = -\left[\frac{\pi^{1/4} (3\pi/8)^{1/2}}{\Gamma (5/4)}\right] \left[\frac{2^{1/2}}{\left(\frac{D_j \delta}{D_v}\right)^{1/2} . (\pi D_v t)^{1/4}}\right]$$

Cette solution diffère du calcul de Fisher d'un facteur égal à 1,57. Elle ne peut s'appliquer que dans des conditions telles que β soit très grand.

Pour le cas particulier qui nous intéresse, c'est-à-dire celui des températures intermédiaires, on peut reprendre la solution exacte de Whipple et tenir compte de la taille des grains. Pour simplifier le problème, nous considérons, comme l'a fait Suzuoka [8], un solide polycristallin formé de cristaux cubiques. Soit l la longueur totale de joints de grains par unité d'aire à la profondeur y de l'échantillon où se manifeste la diffusion intergranulaire et

désignons par $2a$ la longueur du côté de chaque grain; on montre alors facilement que l'expression générale de la solution de Whipple peut s'écrire :

$$\bar{c} = \bar{c}_1 + \frac{1}{a}\bar{c}_2 \quad \text{avec } l \text{ sensiblement égal à } \frac{1}{a}$$

$\bar{c}$, $\bar{c}_1$ et $\bar{c}_2$ étant les concentrations *moyennes* effectivement mesurées par comptage et correspondant au plan de sectionnement situé à la distance y de l'interface. On voit ainsi qu'en un point quelconque du volume des cristaux, la contribution due à la diffusion intergranulaire diminue si l'on augmente la taille des grains.

Enfin, un autre facteur important peut intervenir : c'est celui de l'orientation des joints par rapport à l'axe OY de référence. On montre alors que pour un joint incliné d'un angle θ par rapport à OY, on a :

$$D_j(\theta) = \cos^2\theta \; D_j(0)$$

$D_j(0)$ étant le coefficient de diffusion intergranulaire pour $\theta = 0$. Le coefficient de diffusion intergranulaire décroît si θ augmente.

En conclusion, le choix de la taille des grains est très important aussi bien pour étudier la diffusion en volume que la diffusion intergranulaire. On choisira de préférence des tailles de grains bien supérieures à la zone de diffusion étudiée et ceci ne pourra se faire que pour des temps de diffusion corrects.

4. — METHODE DE GRUZIN GENERALISEE

Pour étudier la diffusion en volume, Gruzin a imaginé une méthode qui, comme nous l'avons dit précédemment, combine à la fois la technique de sectionnement et les caractéristiques des méthodes d'absorption :

Considérons un solide semi-infini recouvert de son dépôt radioactif et soit OX l'axe de diffusion perpendiculaire à l'interface métal de base - dépôt. Après un traitement pendant un temps t à la température T °C, la concentration en élément radioactif, à la distance x du dépôt, est donnée par la relation :

$$C = \frac{Q}{\sqrt{\pi D_v t}} \exp(-x^2/4 D_v t)$$

Si l'on compte l'activité globale restante après abrasion de l'échantillon jusqu'à l'abscisse x_n, on obtient :

$$I x_n = K \int_{x_n}^{\infty} \frac{Q}{\sqrt{\pi D_v t}} \exp(-x^2/4 D_v t) \cdot \exp[-\mu(x - x_n)] \, dx$$

K est un facteur de comptage et le terme $\exp[-\mu(x - x_n)]$ tient compte du fait que la surface $x = x_n$ est une surface libre. μ est le coefficient d'absorption du rayonnement utilisé. En faisant le changement de variable :

$$\xi = \frac{x}{2\sqrt{D_v t}} + \mu\sqrt{D_v t}$$

on a :

$$I_n = k \exp(\mu^2 D_v t + \mu x_n)\left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x_n/2\sqrt{D_v t} + \mu\sqrt{D_v t}} \exp(-\xi^2) \, d\xi\right]$$

avec $k = KQ$.

On aboutit ainsi à la relation :

$$\mu I_n - \frac{\partial I_n}{\partial x_n} = \frac{k}{\sqrt{\pi D_v t}} \exp[-x_n^2/4 D_v t]$$

Cette formule a été appliquée par Gruzin dans le cas d'un rayonnement peu absorbé (Co^{60} émetteur γ, coefficient d'absorption $\mu = 0{,}3\ cm^{-1}$).

On a dans ce cas : $\mu I \ll \frac{\partial I}{\partial x}$ et par suite :

$$\text{Log} \frac{\partial I_n}{\partial x_n} = A - \frac{x_n^2}{4 D_v t}$$

Hoffmann et ses collaborateurs [13] ont appliqué la formule au cas d'un rayonnement très absorbé (Ni^{63} émetteur β^-). On a alors :

$$\frac{\partial I}{\partial x} \ll \mu I$$

et :

$$\text{Log } I_n = B - \frac{x_n^2}{4 D_v t}$$

Seibel a montré que la formule de Gruzin pouvait s'écrire sous une forme plus générale [14]. En effet, si l'on désigne par $C(x_n)$ la concentration en atomes radioactifs à la profondeur x_n, on peut écrire :

$$I_n = K \int_{x_n}^{\infty} C(x) \exp [-\mu (x - x_n)] \, dx$$

Calculons l'expression différentielle $\frac{\partial I_n}{\partial x_n}$:

$$\frac{\partial I_n}{\partial x_n} = \mu K \exp (\mu x_n) \int_{x_n}^{\infty} C(x) \exp (-\mu_x \, dx$$

$$+ K \exp (\mu x_n) \exp (-\mu x_n) \, C(x_n)$$

Formons la différence : $\mu I_n - \frac{\partial I_n}{\partial x_n}$.

Après simplification, on obtient :

$$\mu I_n - \frac{\partial I_n}{\partial x_n} = K \, C(x_n) \qquad (20)$$

Nous voyons *que la relation précédente est toujours vérifiée quel que soit le type de diffusion qui se produit suivant l'axe OX.*

Il est donc inutile de faire des hypothèses sur la forme mathématique de $C(x)$ qui pourra toujours être calculé en mesurant I_n et les tangentes à la courbe $I_n = f(x_n)$, à la condition toutefois que l'absorption du rayonnement de l'élément radioactif soit exponentielle : c'est bien le cas pour les rayonnements électromagnétiques, il peut ne pas en être de même avec les rayonnements β^-.

Du point de vue expérimental, le principal intérêt de cette méthode est de ne pas avoir à récupérer ni à traiter les copeaux résultant de chaque abrasion. Les précautions à prendre, pour conserver après chaque coupe une surface parallèle à la surface initiale, demeurent néanmoins essentielles.

La concentration $C(x_n)$ obéit toujours à une loi dont on peut mesurer en pratique les paramètres. La formule de Gruzin généralisée permet donc d'envisager l'étude de problèmes autres que celui de la diffusion en volume, en particulier celui de la diffusion intergranulaire lorsque celle-ci se manifeste en dessous du front de diffusion en volume.

Si l'on envisage d'abord le cas de la diffusion en volume, nous retrouvons la méthode de Gruzin classique : la quantité

$$\text{Log } \mu I_n - \left| \frac{\partial I_n}{\partial x_n} \right|$$

doit être une fonction linéaire de x^2_n.

Si l'on se place aux basses températures où prédomine la diffusion aux joints de grains, et pour lesquelles la théorie de Fisher est valable, à la concentration $C(x_n)$ correspondra une activité spécifique $A(x_n)$ qui variera exponentiellement avec la profondeur. Dans ce cas, la quantité $\text{Log } \mu I_n - \frac{\partial I_n}{\partial^6 x_n}$ sera une fonction linéaire de x_n. Par contre, pour des températures intermédiaires, où l'on a successivement diffusion en volume puis diffusion intergranulaire, nous aurons d'abord une variation linéaire en fonction de x^2_n pour $\text{Log} \left[\mu I_n - \frac{\partial I_n}{\partial x_n} \right]$ puis, pour les couches profondes, une variation linéaire en fonction de x_n si la théorie de Fisher est encore vérifiée. On peut, de plus, suivre par autoradiographie le passage de l'un à l'autre de ces deux mécanismes. Enfin, pour la zone de diffusion aux joints, connaissant la décroissance de la concentration en fonction de la profondeur, on pourra déterminer le rapport de deux concentrations pour deux valeurs de η fixées à l'avance et, par les courbes théoriques de l'équation de Whipple, déduire la valeur de β, puis de $D_j \delta$.

En résumé, la méthode de Gruzin généralisée offre les avantages suivants :

— Mesure *sur un même échantillon* des profondeurs relatives de la diffusion massique et intergranulaire;

— Elimination dans les mesures du phénomène parasite de la diffusion superficielle;

— Corrélation entre les techniques de comptage et d'autoradiographie.

Toutes les mesures quantitatives présentées dans la suite de cette étude ont été réalisées par la méthode de Gruzin généralisée. Dans le cas des joints de grains, nous avons étudié la divergence des résultats obtenus par la théorie de Fisher et par celle de Whipple.

DEUXIEME CHAPITRE

Application de la méthode de Gruzin généralisée à l'autodiffusion du fer en phase gamma

1. — INTRODUCTION

Nous avons étudié dans le chapitre précédent les différentes méthodes expérimentales, ainsi que les théories mathématiques permettant de mesurer quantitativement les vitesses de diffusion aussi bien en volume qu'aux joints de grains. Mais nous avons remarqué que, suivant le domaine de tempépatures choisies, l'un ou l'autre de ces deux phénomènes peut prédominer au cours des recuits de diffusion. En général, les auteurs se sont toujours arrangés pour choisir un domaine de températures correspondant le mieux au mécanisme qu'ils voulaient étudier, ce qui entraîne à la fois des simplifications sur le plan expérimental et théorique : par exemple, possibilité de travailler sur des polycristaux à haute température pour la mesure de D_v, possibilité de mesurer $D_j\,\delta$ aux basses températures par la théorie de Fisher.

Il n'en est pas de même si l'on s'intéresse aux domaines de températures intermédiaires où coexistent avec la même importance la diffusion en volume et la diffusion intergranulaire : le phénomène de diffusion en volume risque d'être perturbé par la présence des joints de grains et pour la diffusion intergranulaire il n'est plus possible d'utiliser les hypothèses simplificatrices de Fisher. C'est à ce problème particulier que nous avons tenté d'apporter notre contribution en étudiant l'autodiffusion du fer en phase γ dans la zone des basses températures où coexistent diffusion en volume et diffusion aux joints de grains. Expérimentalement, il était donc fondamental, parallèlement aux techniques de comptage, de pouvoir « visualiser » la structure du métal par l'autoradiographie aux différentes profondeurs. Comme nous l'avons dit précédemment, la méthode de Gruzin généralisée permet de suivre sur les courbes de décroissance d'activité en fonction de la profondeur le passage de la diffusion en volume à la diffusion intergranulaire, donc de séparer *chacun de ces deux mécanismes sur un même échantillon.*

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord les études antérieures effectuées sur le fer γ, puis les techniques expérimentales utilisées. Enfin, nous étudions les différents domaines de températures où prédomine chacun des deux mécanismes et plus particulièrement en bas du domaine γ, pour mettre en évidence l'influence de la taille des grains sur la mesure des coefficients de diffusion en volume, puis la pureté du métal de base sur la diffusion intergranulaire.

2. — ETUDES ANTERIEURES

L'autodiffusion du fer en phase γ a été étudiée pour la première fois en 1950 par Mehl et Birchenall [15]. Depuis, de nombreux auteurs ont repris ce problème, mais seul a été traité le cas de l'autodiffusion en volume

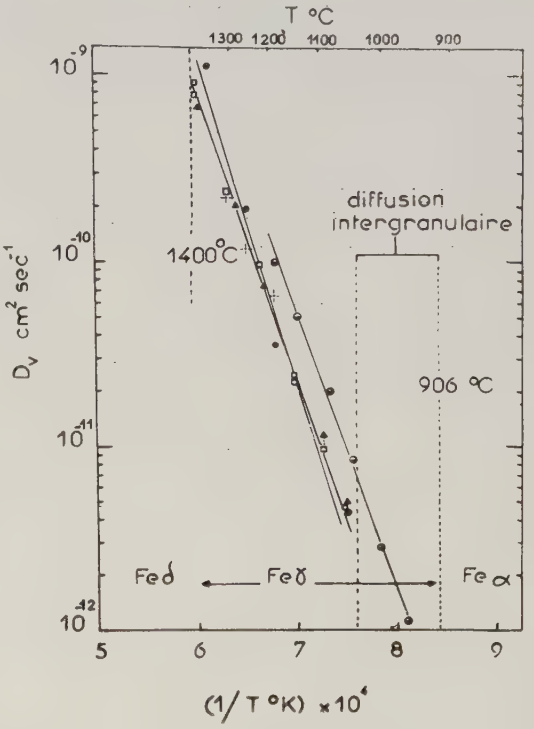


FIG. 4

Ensemble des valeurs de D_γ pour l'autodiffusion du fer γ obtenues par différents auteurs :

- ● Mehl et Birchenall.
- □ Buffington, Bakalar et Cohen.
- ◒ Jhoukhovitsky et Geodakyan.
- ⊹ Mead et Birchenall.
- ▲ Buffington, Hirano et Cohen.

TABLEAU I

RÉFÉRENCES	AUTEURS	DOMAINES de températures étudiés °C	Q K cal/ at. g.	D_0 $cm^2 s^{-1}$	PURETÉ du métal
(15)	Birchenall et Mehl	1 360 - 1 058	74,2	5,8	99,95 %
(16)	Buffington, Bakalar, Cohen	1 393 - 1 064	67,9	0,58	99,98 %
(17)	Jhoukhovitsky et Geodakyan	1 200 - 960	67,9	1,3	—
(18)	Mead, Birchenall	1 300 - 1 100	67	0,44	99,98 %
(19)	Buffington, Hirano et Cohen	1 393 - 1 064	64,5	0,18	99,97 %

sans aborder clairement celui de la diffusion intergranulaire. C'est ainsi que Buffington, Bakalar et Cohen [16] ont repris en 1951 les essais de Mehl et Birchenall, en modifiant légèrement la méthode de décroissance simple que ces derniers auteurs avaient utilisée, c'est-à-dire en considérant cette fois un dépôt épais au lieu d'une couche mince.

Jhoukhovitsky et Geodakyan ont utilisé aussi la méthode de perte d'activité superficielle en fonction du temps, mais ils ont opéré d'une façon particulière pour éliminer le terme qui tient compte de l'absorption [17]. Enfin, Mead et Birchenall ont appliqué pour la première fois en 1956 la technique du sectionnement avec comptage des copeaux [18].

Depuis l'obtention de nos premiers résultats par la méthode de Gruzin [19], Buffington, Hirano et Cohen ont repris également cette étude et ont comparé la méthode d'activité résiduelle à celle de décroissance superficielle [20] (fig. 4).

Le tableau I groupe les principaux résultats des différents auteurs cités pour lesquels il est important de remarquer les points suivants :

1) Le domaine de température choisi a été limité vers les basses températures à 1 050 °C. Deux seules mesures ont été effectuées par Jhoukhovitsky et Geodakyan à 960° et 1 000 °C.

TABLEAU II

TEMPÉRATURES (°C)					
900	1 000	1 100	1 200	1 300	1 400
——————————→					

Bokstein et al.
Autoradiographie des joints γ (pureté inconnue)
Q_j = 30,6 kcal/at.g.

——→

Coulomb, Leymonie, Lacombe. Autoradiographie des joints γ en relation avec la teneur en impuretés (Fe 99,7 %).

——→

Leymonie.
Mesure de Q_j = 41 kcal/at.g. (Fe 99,7 %), taille des grains : 70 μ.

2) D'une façon générale, la pureté des matériaux semble avoir peu d'influence sur les coefficients de diffusion en volume.

3) Seuls Buffington, Hirano et Cohen ont contrôlé la taille des grains sans chercher néanmoins à définir l'influence de ce facteur sur les mesures quantitatives.

Par comparaison à l'autodiffusion en volume, l'autodiffusion intergranulaire en phase γ a été peu étudiée jusqu'ici : Bokstein, Kish-

kin et Moroz ont publié les premiers des autoradiographies révélant l'autodiffusion préférentielle dans le domaine γ en dessous de 1 200 °C et ont donné pour l'énergie d'activation la valeur de 30,6 kcal/at.g [21]. L'observation autoradiographique des joints a ensuite été reliée au caractère structural des joints et au degré de précipitation des impuretés par Coulomb, Leymonie et Lacombe [22]. Leymonie [9] a déterminé aussi une énergie d'activation en recherchant à chaque température les différentes profondeurs de diffusion aux joints correspondant à un rapport $\frac{C}{C_o}$ fixé à l'avance. Ces profondeurs limites mesurées par comptage permettent ensuite de déterminer la grandeur $\left(Q_j - \frac{Q_v}{2}\right)$. On a ainsi une valeur de l'énergie d'activation aux joints sur l'intervalle de températures considéré, mais on ne connaît pas pour chaque température la valeur du coefficient $D_j \cdot \delta$ (tableau II).

Il importait donc de reprendre en détail l'ensemble de ces problèmes pour définir le rôle de chaque mécanisme suivant la structure du métal de base et suivant les intervalles de température choisis dans tout le domaine d'existence de la phase γ.

3. — TECHNIQUES EXPERIMENTALES

3.1. Préparation des échantillons et traitements thermiques

Nous avons utilisé pour nos expériences différentes variétés de fer : un fer Armco de pureté initiale 99,7 %, soumis à un traitement prolongé sous hydrogène pour éliminer au maximum certaines impuretés métalloïdiques, telles que C, S, P, etc., un fer de pureté 99,99 % préparé par le professeur Fast, ainsi que du fer préparé à partir de poudres de fer ex-carbonyle frittées, puis compacifiées.

Nous indiquons, dans le tableau III, la composition des différents matériaux utilisés. Ceux-ci sont découpés aux dimensions suivantes : 7 × 7 × 3 mm et leur surface est polie par voie électrolytique. On effectue ensuite à la surface des échantillons un dépôt radioactif de fer. Pour cela, on effectue une électrolyse dans une solution d'oxalate d'ammonium contenant du chlorure ferrique activé (^{55}Fe + ^{59}Fe) et sous une densité de courant de l'ordre de 0,5 à 1 ampère par cm². On utilise une anode en platine et la distance

TABLEAU III

Analyse des différents fers étudiés

Nuances / Eléments	FER Fast	FER Armco	FER ex-carbonyle
C %	0,000	0,03	0,005
Si %	0,002	traces	
O %	0,000		0,10
N %		0,005	
S %	0,000	0,04	
P %		0,01	
Mn %		0,03	
Cu %	0,005	0,16	
Ni %	0,003	0,008	0,01
Al %	0,001	0,007	
Pureté	99,99	99,7	99,9

échantillon-anode est de l'ordre de 3 cm. La durée de l'électrolyse est comprise entre 15 et 30 minutes environ.

Comme nous l'avons précisé dans le premier chapitre, il est important de connaître aussi la taille des grains à laquelle on peut s'attendre dans le domaine γ, surtout dans le cas des basses températures ($1\,050 < T\,°C < 910$). Ce contrôle ne peut être fait qu'après le traitement de diffusion et, au cours des mesures de comptage, par autoradiographie. A titre d'exemple, nous donnons dans la figure 5 les résultats autoradiographiques obtenus dans le domaine de diffusion aux joints sur du fer Armco pour des tailles initiales de grains α égales à 500 et 50 microns après un traitement à la température de 1 014 °C pendant huit jours. Dans le premier cas on voit que les grains γ obtenus se distinguent nettement les uns des autres; au contraire, pour la deuxième autoradiographie les grains γ sont très petits et, par suite, difficilement observables à travers le noircissement presque uniforme de l'émulsion dû à la diffusion latérale du radioélément à partir de chaque joint de grains. Nous verrons le rôle important joué par ce facteur taille des grains sur la mesure des coefficients de diffusion. D'une façon générale, nous avons choisi des plaquettes de fer Armco bien recristallisées, dont la taille initiale des grains était de 0,5 à 1 mm. On obtient alors des grains γ rapidement stabilisés de dimension comprise entre 300 et 500 microns. Nous avons opéré dans des conditions identiques pour le fer Fast.

Pour effectuer les traitements en évitant l'oxydation du métal, les échantillons sont

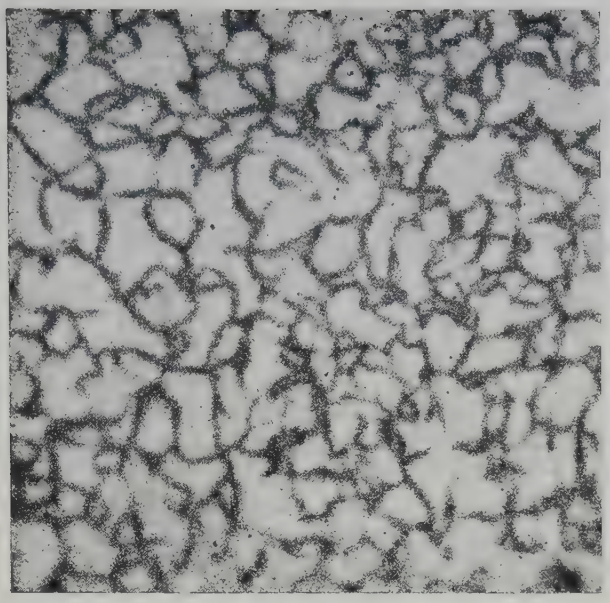


FIG. 5 *a* G × 22

Autoradiographie obtenue sur du fer Armco à la profondeur de 60 microns après un traitement de huit jours à 1 014 °C.
(Taille initiale des grains α = 500 microns.)

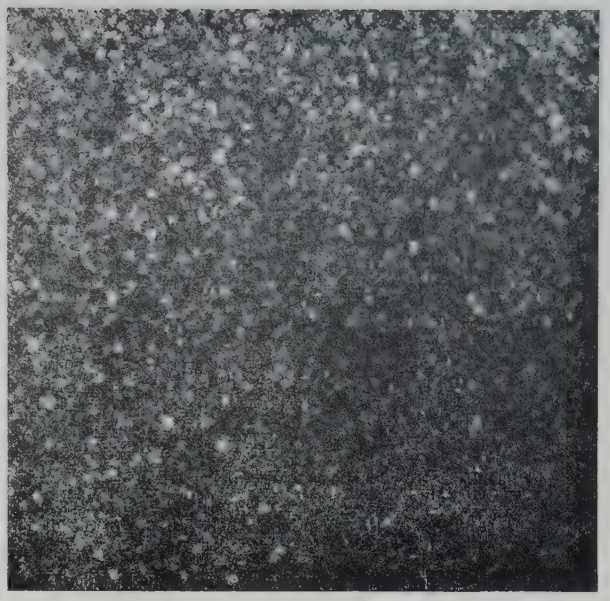


FIG. 5 *b* G × 11

Autoradiographie obtenue à la même profondeur sur un échantillon ayant subi le même traitement, mais dont la taille initiale des grains α était de 50 microns

scellés sous vide primaire dans des tubes de silice et l'on prend la précaution d'absorber le maximum d'oxygène résiduel par des copeaux d'uranium ou de zirconium chauffés au rouge. Les pertes de métal et en particulier du dépôt par évaporation sous vide sont faibles autour de 950 °C en raison de l'ordre de grandeur de la tension de vapeur du fer. Aux plus hautes températures, il est prudent d'opérer sous argon purifié à la pression atmosphérique. Cette atmosphère permet en outre d'éviter une attaque thermique trop violente à la surface du dépôt. Les échantillons enfermés dans leurs tubes de silice sont ensuite introduits dans des fours dont la température est stable au degré près.

3.2. Sectionnement des échantillons et comptage

Après recuit de diffusion, la surface des échantillons est ramenée à 5 × 5 mm² de manière à éliminer les bords contaminés par la diffusion superficielle. Il en est de même pour la face opposée au dépôt. La mise à nu de surfaces successives parallèles à l'interface initiale est effectuée par abrasion sous courant d'eau. Le parallélisme des surfaces successives obtenues par l'abrasion peut être contrôlé par l'autoradiographie, qui permet de juger si le noircissement de l'émulsion est homogène ou non sur toute la surface et, au cours du comptage, par la variation progressive et continue de l'activité I_n en fonction des épaisseurs enlevées. Si l'activité est suffisante, ce qui est généralement le cas pour la diffusion en volume, la pose de l'autoradiographie peut ne demander qu'une trentaine de minutes. L'émulsion choisie est du type Lumilith mince (9/100) à fort contraste, rapide, mais à grains assez gros. Dans ces conditions, les corrections de comptage tenant compte de la perte d'activité du ^{59}Fe sont négligeables pour la suite des mesures que l'on peut reprendre aussitôt après la pose de l'autoradiographie.

Les épaisseurs enlevées sont déterminées par pesées successives de l'échantillon avec une précision de 0,3 micron environ. Cette erreur peut provoquer par excès ou par défaut un léger déplacement de la courbe de décroissance d'activité. Pour minimiser cette erreur, on doit choisir des durées de traitement assez longues de façon à obtenir des zones de diffusion importantes. L'épaisseur moyenne des couches enlevées, entre deux comptages successifs, est environ de 5 microns.

Après chaque abrasion, on procède au comptage en plaçant les échantillons sous un compteur Geiger-Muller et en respectant les conditions de reproductibilité géométriques imposées par l'appareillage.

3.3. Choix du rayonnement

Les éléments radioactifs utilisés dans nos expériences sont les éléments ^{55}Fe et ^{59}Fe. Le premier de ceux-ci est un émetteur X de période égale à 2,9 années, tandis que ^{59}Fe est un émetteur β^- et γ de période quarante-cinq jours. A l'aide d'un compteur et d'un dispositif électronique convenable, on peut n'enregistrer que l'un des rayonnements émis par l'ensemble (^{55}Fe + ^{59}Fe).

Le choix du rayonnement va nous être imposé par la méthode expérimentale choisie. En effet, l'application de la formule de Gruzin généralisée, où il est nécessaire de déterminer chacun des termes μI_n et $\frac{\partial I_n}{\partial x_n}$ suppose connu le coefficient d'absorption μ ainsi que la pente de la courbe $I_n = f(x_n)$ à chaque profondeur. Or, comme nous le verrons, la décroissance de l'activité en fonction de la profondeur s'accompagne toujours d'un aplatissement important de la courbe suivant l'axe OX et au delà de la diffusion en volume. On a donc, en fin de courbe, de plus en plus de difficulté pour définir avec précision le terme $\frac{\partial I_n}{\partial x_n}$, ce qui entraîne une imprécision sur le calcul de $D_j \delta$. Ce problème peut être cependant résolu en tenant compte du coefficient d'absorption μ. En effet, on peut considérer deux cas principaux :

a) *Si μ est très petit,* c'est-à-dire si le rayonnement utililisé est très énergétique, on a : $\mu I_n \ll \frac{\partial I_n}{\partial x_n}$. Il sera lors de plus en plus difficile pour déterminer $C(x_n)$ de mesurer avec précision la pente $\frac{\partial I_n}{\partial x_n}$ dans le domaine intéressé par la diffusion aux joints de grains. Ce serait, par exemple, le cas du phosphore 32, dont le rayonnement β^- a une énergie maximale de 1,707 MeV et dont le parcours dans le fer est de l'ordre de grandeur de la diffusion en volume ($\mu = 86$ cm^{-1}) [14].

b) *Au contraire, si μ est grand,* c'est-à-dire si l'absorption du rayonnement est relativement importante, on a $\mu I_n \gg \frac{\partial I_n}{\partial x_n}$ et tout se passe comme si l'activité globale restante dans l'échantillon à une profondeur x_n était proportionnelle à $C(x_n)$. On n'a plus besoin alors de calculer les tangentes à la courbe de décroissance. Ce cas s'est présenté pour la diffusion du soufre 35 dans le fer γ en utilisant le rayonnement β^- d'énergie maximale égale à 0,167 MeV et dont le parcours moyen dans le fer est de 40 microns ($\mu = 1\,200$ cm^{-1}) [14].

Pour améliorer la précision des mesures dans le cas de la diffusion intergranulaire, nous avons donc été conduits à choisir le rayonnement le plus absorbé par le fer de façon à augmenter la valeur de μ, à savoir le rayonnement β^- de ^{59}Fe, de période quarante-cinq jours, dont l'énergie moyenne maximale est de 0,36 MeV. Par comparaison, le rayonnement γ du même élément a une énergie maximale comprise entre 1,1 et 1,3 MeV et il est, par suite, beaucoup moins absorbé.

Il importait cependant de savoir si ce rayonnement choisi *à priori* obéirait bien à la loi de Beer-Lambert. Ceci a été étudié en interposant entre la source émettrice et le compteur des filtres de fer dont l'épaisseur variait entre 10 et 20 microns. Toutes les mesures sont réalisées avec un compteur Geiger-Tracerlab TGC-1, à fenêtre de mica de deux microns d'épaisseur et permettant de compter le rayonnement β^-. On détermine alors l'activité transmise par des épaisseurs de filtres progressivement croissantes. Nous avons constaté qu'un filtre de 80 microns arrêtait pratiquement tous les rayons β^-, alors que les rayonnements γ et X ne sont que partiellement absorbés. Toutes les mesures effectuées par la suite ont donc été réalisées par différence entre l'activité globale et l'activité transmise par un filtre de 80 microns afin d'avoir la certitude de ne compter que le rayonnement β^- de ^{59}Fe.

La figure 6 montre que la décroissance de l'activité en fonction de l'épaisseur des filtres est bien conforme à la loi de Beer-Lambert. Le coefficient d'absorption moyen est ici égal à 450 cm^{-1}. L'erreur expérimentale est d'environ 4 % sans que cela produise un écart notable dans le calcul des coefficients angulaires des courbes :

$$\mathrm{Log}\left[\mu I_n - \frac{\partial I_n}{\partial x_n}\right] = f(x^2)$$

pour l'autodiffusion en volume ou bien $f(x)$ pour les joints de grains.

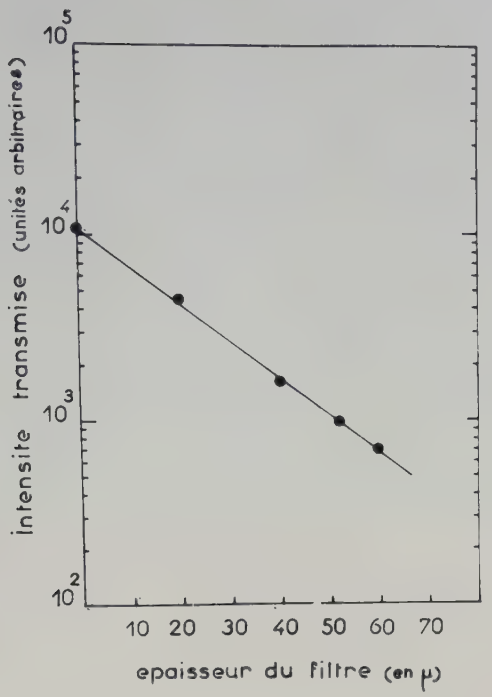


FIG. 6

Absorption du rayonnement β^- émis par l'isotope 59_{Fe} par des filtres de fer d'épaisseur croissante.

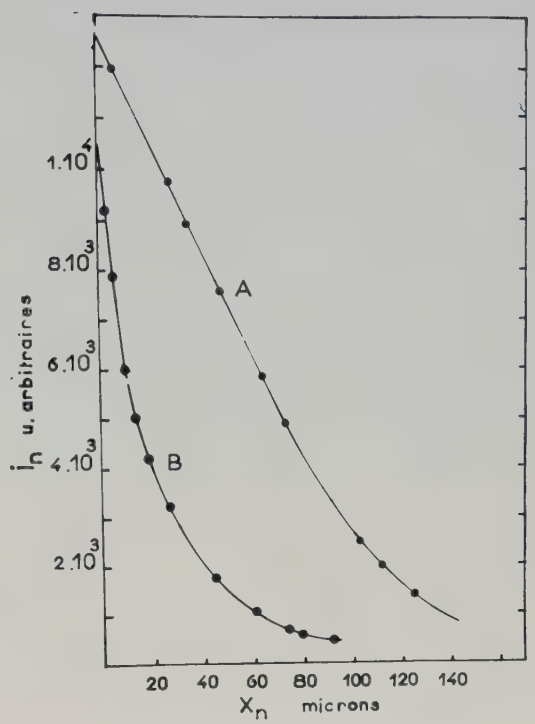


FIG. 7

Variation de l'activité globale restante dans un échantillon de fer Fast en fonction de la profondeur x_n pour deux températures très différentes du domaine γ

A : 1 259 °C, trois jours

B : 942 °C, environ douze jours.

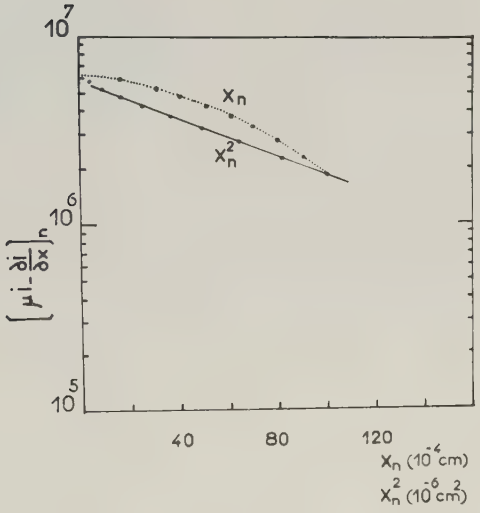


FIG. 8

Variation de $\log\left(\mu I_n - \frac{\partial I_n}{\partial x_n}\right)$ en fonction de x_n et de x^2_n dans le cas où le phénomène de diffusion en volume est prépondérant (T = 1 250 °C; t = trois jours).

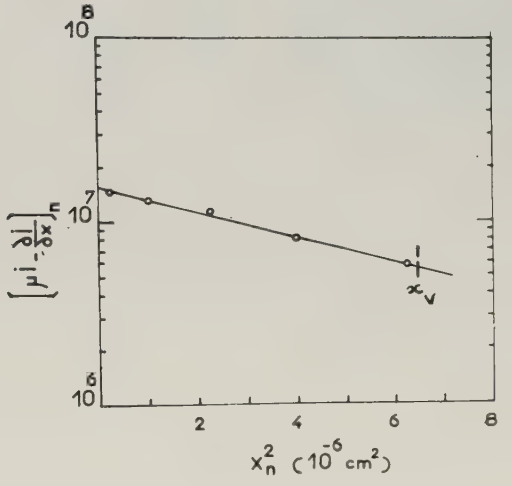
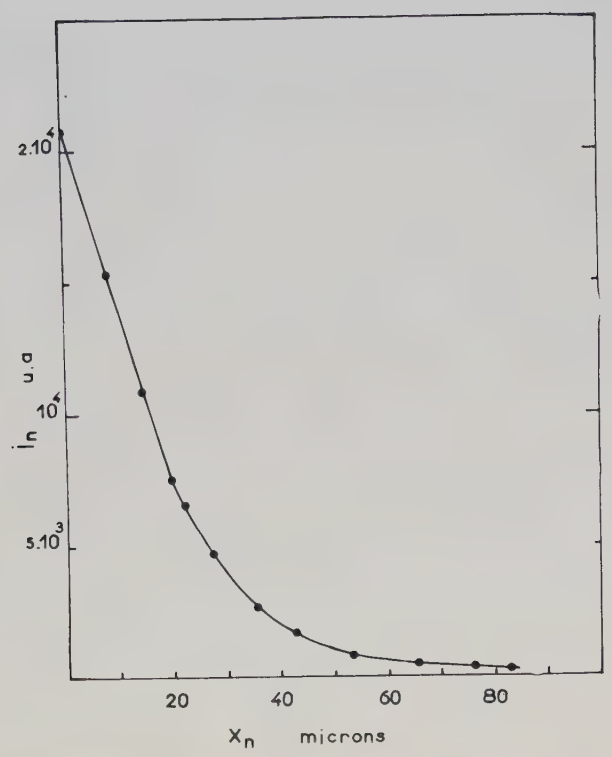
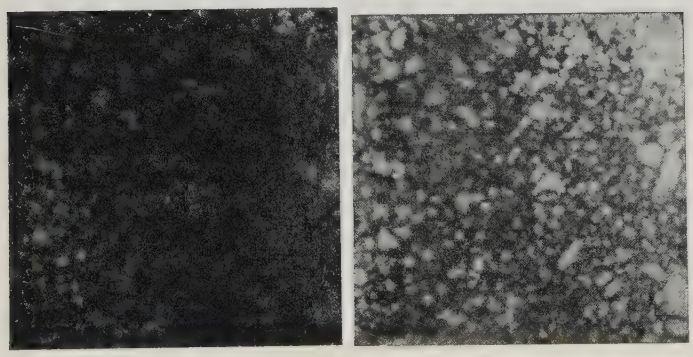


FIG. 9

Variation de $\mu I_n - \frac{\partial I_n}{\partial x_n}$ en fonction de x^2_n ($x_n < x_v$) pour un échantillon traité sept jours à 1 014 °C.





a *b*

FIG. 10

Comparaison entre la courbe $I_n = f(x_n)$ et les autoradiographies réalisées à différentes profondeurs dans le cas d'un échantillon de fer Armco traité à 1 014 °C pendant sept jours.

a) 35 microns. *b*) 55 microns.

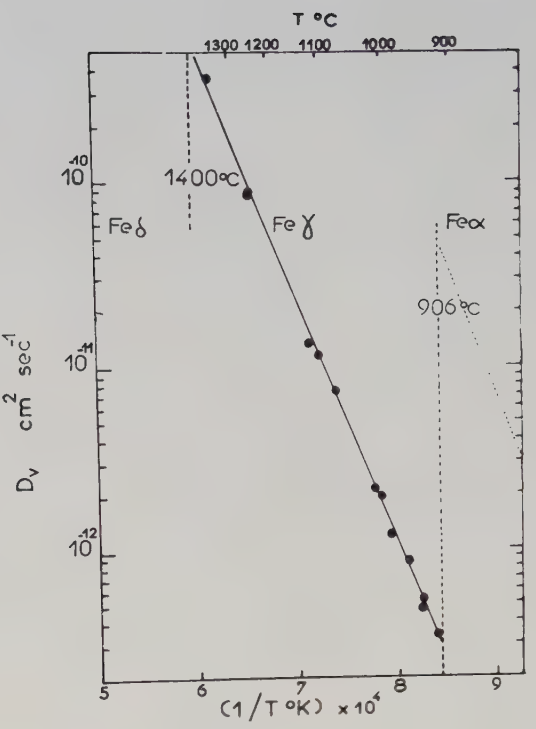
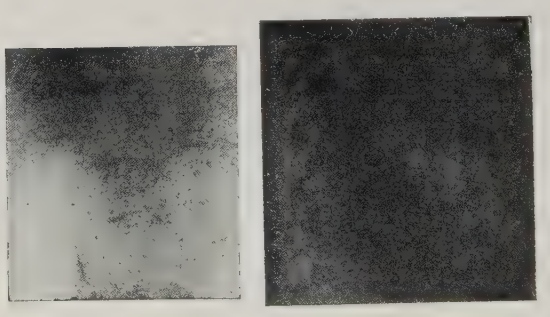


FIG. 11

Variation du coefficient d'autodiffusion en volume du fer en fonction de la température sur tout le domaine d'existence de la phase γ.



a *b*

FIG. 12

Autoradiographies effectuées à la profondeur de 130 microns un peu au delà de x_v (120 microns), dans le domaine de diffusion intergranulaire après un recuit de trois jours à 1 259 °C.

a) Fer Fast. *b*) Fer Armco.

4. — MESURE DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION EN VOLUME ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'allure générale des courbes $I_n = f(x_n)$ est donnée dans le cas du fer Fast par la figure 7 pour deux températures très différentes du domaine γ. Nos mesures ont porté tout d'abord sur le domaine de températures compris entre 1 400 et 1 050 °C environ, qui correspond essentiellement au phénomène de diffusion en volume sans que les joints de grains aient une importance très grande. Dans ce cas, l'expression différentielle $\frac{\partial I_n}{\partial x_n}$ est calculée par la méthode des tangentes sur la courbe $I_n = f(x_n)$. L'utilisation des formules (3) et (20) permet de déterminer alors pour chaque température

la quantité $-\frac{1}{4 D_v t}$ (fig. 8). Le tableau IV groupe les différents résultats obtenus pour le fer Fast, le fer Armco et le fer carbonyle.

Dans une deuxième série d'expérience, nous avons abordé le problème des basses températures en prenant la précaution d'obtenir des grains γ dont la taille minimum était de 250 microns. Le tracé des courbes $I_n = f(x_n)$ permet alors de distinguer sur un même échantillon la zone de diffusion en volume de la zone de diffusion intergranulaire. La première partie de la courbe est sensiblement linéaire sur une plus ou moins grande longueur jusqu'à une certaine profondeur x_v. Si l'on construit la courbe Log $\left[\mu I_n - \frac{\partial I_n}{\partial x_n}\right]$ en fonction de x^2_n, celle-ci est également linéaire jusqu'à $x_n = x_v$. Ceci est typique d'une diffusion en volume et permet le calcul du coefficient D_v (fig. 9). Au delà de x_v, la partie incurvée de $I_n = f(x_n$ correspond à l'apparition de la diffusion intergranulaire. Il faut noter cependant que la profondeur pour laquelle la courbe correspondant à l'équation

$$\text{Log}\left[\mu I_n - \frac{\partial x_n}{\partial I_n}\right] = f(x^2_n)$$

s'écarte de la ligne droite ne correspond pas exactement à la limite de pénétration de la diffusion en volume. En effet, avant d'atteindre la profondeur pour laquelle l'autoradiographie ne montre qu'une diffusion intergranulaire, on obtient une autoradiographie intermédiaire entre celle donnant un noircissement uniforme et celle ne révélant que les contours de grains. Il y a à la fois un léger voile général de l'autoradiographie sur lequel se profile en plus sombre le réseau de joints de grains plus riche en élément radioactif (fig. 10). Ceci montre l'intérêt de contrôler simultanément les comptages par l'autoradiographie et confirme l'interprétation des courbes de variation d'activité en fonction de la profondeur. Le tableau IV groupe aussi les différentes valeurs obtenues pour D_v à ces basses températures et la figure 11 représente la variation de D_v en fonction de 1/T °K sur tout le domaine d'existence de la phase γ. Les points se placent avec une bonne approximation sur une droite, quelle que soit la pureté du métal, et l'on peut calculer les valeurs des constantes d'autodiffusion par la méthode des moindres carrés. Nous avons trouvé :

$$Q = 61 \pm 2 \text{ Kcal/at.g}$$

$$D_{ov} \simeq 0{,}1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Enfin, il est intéressant de remarquer que, suivant le modèle de la figure 3, nous avons pu vérifier par autoradiographie l'existence de la diffusion intergranulaire pour les hautes températures du domaine γ, au delà du front

Tableau IV

Variation du coefficient d'autodiffusion en volume du fer en phase γ avec la température

Pureté du métal	Température °C	1/T °K (10^{-4})	Temps de diffusion (s)	Zone de diffusion en volume étudiée (microns)	D_v (cm^2/s)
99,7	1 351	6,15	$1{,}728 \cdot 10^5$	140	$3{,}71 \cdot 10^{-10}$
99,7	1 259	6,53	2,59 »	100	$8{,}95 \cdot 10^{-11}$
99,99	1 259	6,53	2,59 »	100	$8{,}41 \cdot 10^{-11}$
99,99	1 135	7,10	4,34 »	50	$1{,}33 \cdot 10^{-11}$
99,7	1 112	7,22	3,25 »	40	$1{,}18 \cdot 10^{-11}$
99,99	1 079	7,39	3,40 »	35	$7{,}41 \cdot 10^{-12}$
99,9	1 050	7,55	6,04 »	30	$4{,}63 \cdot 10^{-12}$
99,99	1 014	7,77	$2{,}75 \cdot 10^5$	20	$2{,}20 \cdot 10^{-12}$
99,7	1 014	7,77	6,04 »	20	$2{,}70 \cdot 10^{-12}$
99,99	1 003	7,83	6,08 »	25	$1{,}98 \cdot 10^{-12}$
99,99	990	7,91	5,47 »	20	$1{,}20 \cdot 10^{-12}$
99,99	960	8,11	6,04 »	20	$8{,}55 \cdot 10^{-13}$
99,99	942	8,23	11 »	20	$4{,}65 \cdot 10^{-13}$
99,7	941	8,23	6,84 »	20	$5{,}23 \cdot 10^{-13}$
99,99	918	8,39	11,84 »	20	$3{,}32 \cdot 10^{-13}$

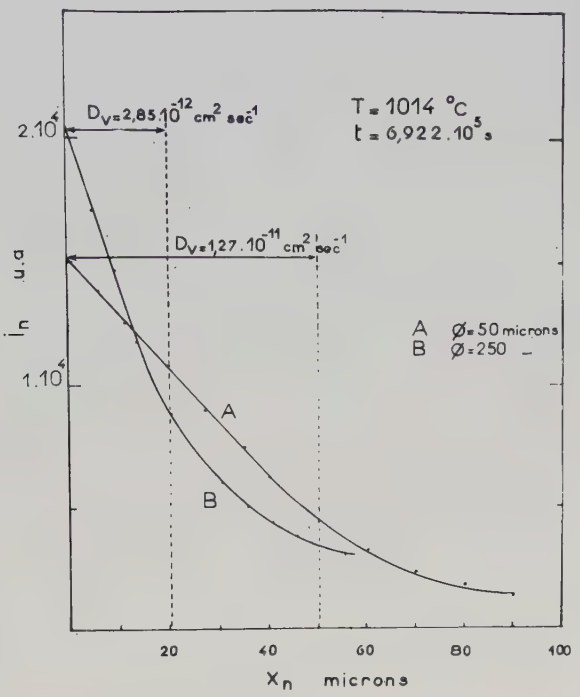


FIG. 13

Influence de la taille des grains sur les courbes de décroissance d'activité en fonction de la profondeur x_n.
T = 1 014 °C; t = 6,922,10⁵ secondes.
Taille des grains :
A = 50 microns; B = 250 microns.

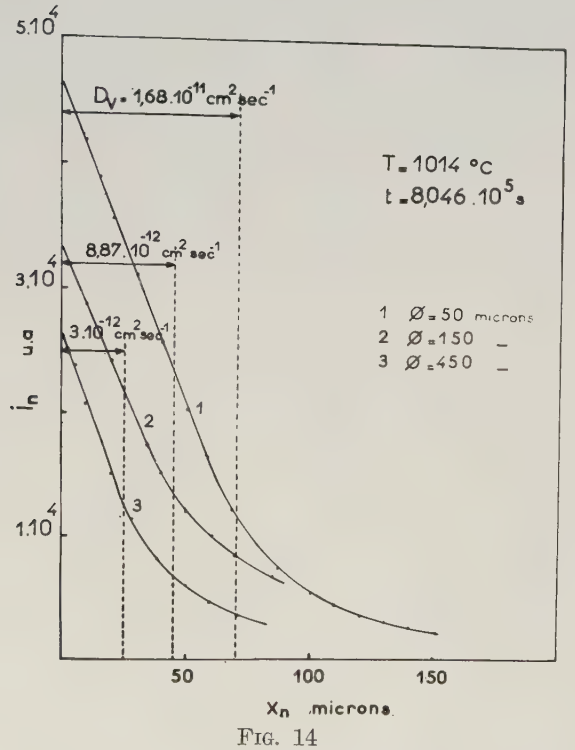


FIG. 14

Autre exemple de l'influence de la taille des grains sur les courbes : $I_n = f(x_n)$.
T = 1 014 °C; t = 8,046 . 10⁵ secondes.
Taille des grains : 1 : 50 μ, 2 : 150 μ, 3 : 450 μ.

de diffusion en volume : c'est ce que confirme l'une des autoradiographies de la figure 12 réalisée sur du fer Fast à la profondeur de 130 microns après un recuit de trois jours à 1 259 °C. Si l'on compare cette même autoradiographie à celle obtenue sur du fer Armco, à la même température et à la même profondeur, on voit que la différence de taille de grains est importante. Néanmoins l'écart observé dans la mesure de D_v n'est que de 6 %, ce qui confirme la prédominance du mécanisme de diffusion en volume à haute température, les joints de grains n'apportant pas une grande variation dans la mesure expérimentale de D_v.

5. — VARIATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION EN VOLUME EN FONCTION DE LA TAILLE DES GRAINS

L'influence de la taille des grains sur l'autodiffusion en volume du fer est surtout importante dans le domaine des basses températures du domaine γ. Pour mettre en évidence ce facteur, nous avons choisi deux types de

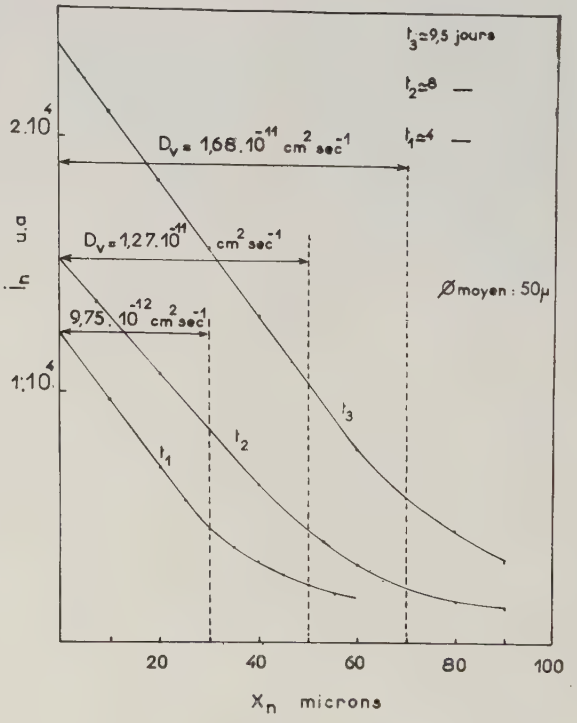


FIG. 15

Influence du temps de recuit sur l'allure des courbes $I_n = f(x_n)$ pour des grains γ de 50 microns environ.
T = 1 014 °C, t_1 = 3,447 . 10⁵ s, t_2 = 6,922 . 10⁵ s, t_3 = 8,046 . 10⁵ s.

structures correspondant à la même pureté (99,7 %) :

1° Des échantillons recristallisés dont la taille des grains en phase α est de 50 microns. Le matériau, à l'état brut de livraison, est préalablement recuit sous hydrogène pendant une heure à 950 °C. Après les traitements de diffusion, compris entre trois et dix jours, les grains γ révélés par l'attaque thermique superficielle ont encore pour diamètre 50 microns environ : nous les désignons par la lettre A.

2° Des échantillons de recristallisation primaire prélevés dans des plaquettes de 2 mm d'épaisseur et dont les grains ont un diamètre moyen de 0,5 à 1 mm. On observe alors, après diffusion et par autoradiographie, des grains γ dont la taille moyenne est comprise entre 250 et 500 microns. Ce résultat observé dans les couches profondes est confirmé par l'observation au microscope de l'attaque thermique à la surface : nous désignerons ce type de structure par la lettre B.

Dans une première série d'expériences nous avons cherché à comparer *pour une même durée de diffusion* les courbes de décroissance d'activité obtenues pour les deux types de grains. La différence de comportement des deux matériaux est représentée par la figure 13 où l'on observe une zone de diffusion en volume de 50 microns pour les grains A et de 20 microns seulement pour les grains B après un traitement de huit jours à 1 014 °C. Le premier cas correspond à un coefficient de diffusion en volume apparent égal à $1{,}27 \cdot 10^{-11}$ cm^2 s^{-1} alors que le deuxième correspond à $D_v = 2{,}85 \cdot 10^{-12}$ cm^2 s^{-1}, c'est-à-dire à un coefficient 4 à 5 fois plus petit. Cette dernière valeur se place assez bien sur la droite donnant Log D_v = f (1/T) extrapolée à partir des hautes températures du domaine γ. Un deuxième exemple nous est donné aussi par la figure 14 correspondant à un recuit compris entre neuf et dix jours, à la même température, et pour des grains de 50, 150 et 450 microns. Les coefficients de diffusion sont alors respectivement de $1{,}68 \cdot 10^{-11}$, $8{,}87 \cdot 10^{-12}$ et $3 \cdot 10^{-12}$ cm^2 s^{-1}.

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons étudié l'influence du temps de recuit sur la mesure des coefficients de diffusion, *pour une même taille de grains*. La figure 15 montre le cas des échantillons du type A pour trois durées de recuit à la même température de 1 014 °C. On constate alors que la zone de diffusion en volume augmente avec le temps de diffusion : l'influence des joints de grains est de plus en plus importante à mesure que l'on prolonge la durée des expériences. Au contraire, pour des échantillons de type B, l'écart entre les zones de diffusion en volume reste faible, *quelles que soient la durée et l'activité initiale*. Le tableau V présente les différents résultats obtenus pour des tailles de grains variant entre 250 et 450 microns. Enfin, la figure 16 montre que, si la taille des grains n'est pas trop petite (> 200 microns), il est possible de définir un coefficient de diffusion en volume apparent qui est sensiblement constant, quelle que soit la durée du recuit, et voisin du coefficient de diffusion en volume

Tableau V

Influence du temps de recuit sur les coefficients de diffusion en volume pour des grains de 250 à 450 microns à la température de 1014 °C

Taille des grains (microns)	Temps de diffusion (secondes)	
250	$2{,}75 \cdot 10^5$	$2{,}20 \cdot 10^{-12}$
250	6,042 »	$2{,}70 \cdot 10^{-12}$
300	6,922 »	$2{,}15 \cdot 10^{-12}$
250	6,922 »	$2{,}85 \cdot 10^{-12}$
450	8,046 »	$3 \cdot 10^{-12}$

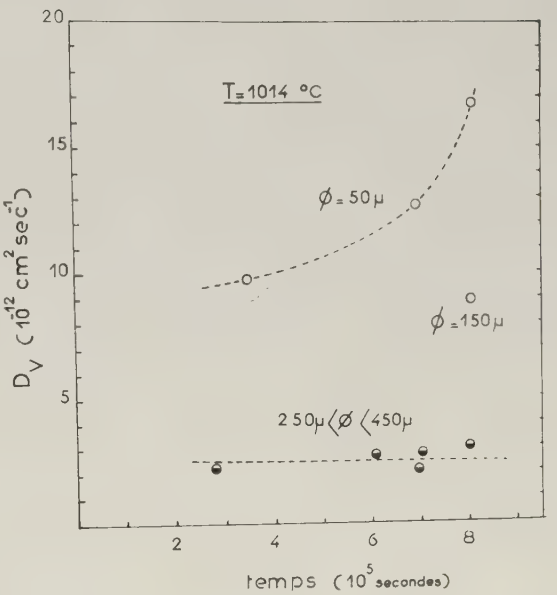


Fig. 16

Variation du coefficient d'autodiffusion en volume du fer en phase γ en fonction du temps de recuit pour différentes tailles de grains.

D_v. C'est en effet le cas des mesures présentées dans le paragraphe précédent pour les basses températures où l'on observe que les points obtenus se placent correctement sur la droite donnant Log $D_v = f(1/T)$ en haut du domaine γ.

Pour les températures très élevées du domaine γ, nous avons déjà remarqué que la différence de taille de grains avait une importance assez faible sur les mesures de D_v. Au fur et à mesure que la température croît, le rapport $\frac{D_j}{D_v}$ diminue et l'on peut alors utiliser des tailles de grains plus faibles. En effet, nous avons vu que l'expression générale de la solution de Whipple, donnant la concentration moyenne à une profondeur donnée, pouvait s'écrire en première approximation :

$$\overline{C} = \overline{C_1} + \frac{1}{a}\,\overline{C_2} \qquad (20)$$

a étant la moitié du côté de chaque grain. Or, la contribution de la diffusion en volume $\overline{C_1}$ augmente dans le même sens que la température, tandis que $\overline{C_2}$ décroît. Ou pourra donc diminuer la taille des grains dans la mesure où le terme $\frac{1}{a}\,\overline{C_2}$ reste négligeale vis-à-vis de C_1.

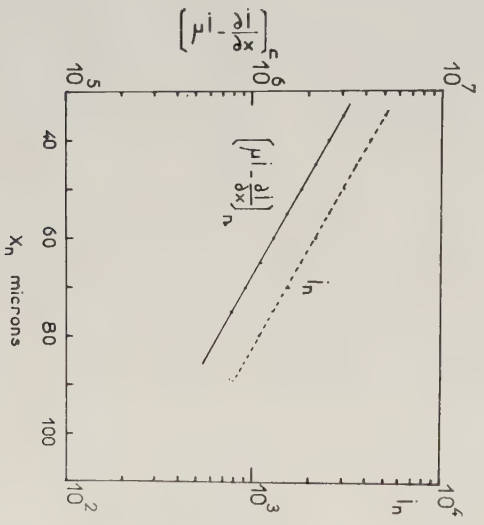


FIG. 17

Variation de la quantité

$$\log\left(\mu\ I_n - \frac{\partial\ I_n}{\partial\ x_n}\right)$$

en fonction de la distance x_n à l'interface, ainsi que de $\log I_n = f(x_n)$ pour le même échantillon dans le domaine de diffusion intergranulaire.
(T = 1 003 °C.)

6. — MESURE DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION INTERGRANULAIRE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous allons étudier dans ce paragraphe le comportement du fer de pureté 99,99 %. Nous verrons plus loin celui du fer Armco à propos de l'influence des impuretés sur les constantes d'autodiffusion intergranulaire. La figure 17 donne la représentation graphique de Log $\left(\mu\ I_n - \frac{\partial I_n}{\partial x_n}\right) = f(x_n)$ entre 35 et 80 microns pour un échantillon traité à 1 003 °C pendant sept jours environ. L'expression différentielle $\frac{\partial I_n}{\partial x_n}$ est calculée ici par la méthode des tangentes qui est assez peu précise, comme nous l'avons indiqué plus haut. Cependant, l'expérience nous a montré que la variation de Log $I_n = f(x_n)$ est dans ce cas aussi linéaire et de même pente que la droite

$$\text{Log}\left(\mu\ I - \frac{\partial I_n}{\partial x_n}\right) = f(x)$$

dans la partie terminale des courbes de mesure d'activité. En effet, $\frac{\partial I_n}{\partial x_n}$ devient très petit devant I_n et, en raison d'une valeur importante du coefficient d'absorption μ tout se passe comme si l'activité globale restante était peu différente de celle de l'activité spécifique à la profondeur x_n. Dans tous nos essais nous avons obtenu de façon identique des droites et, dans ce domaine, les autoradiographies ont confirmé la seule présence des joints de grains (fig. 18).

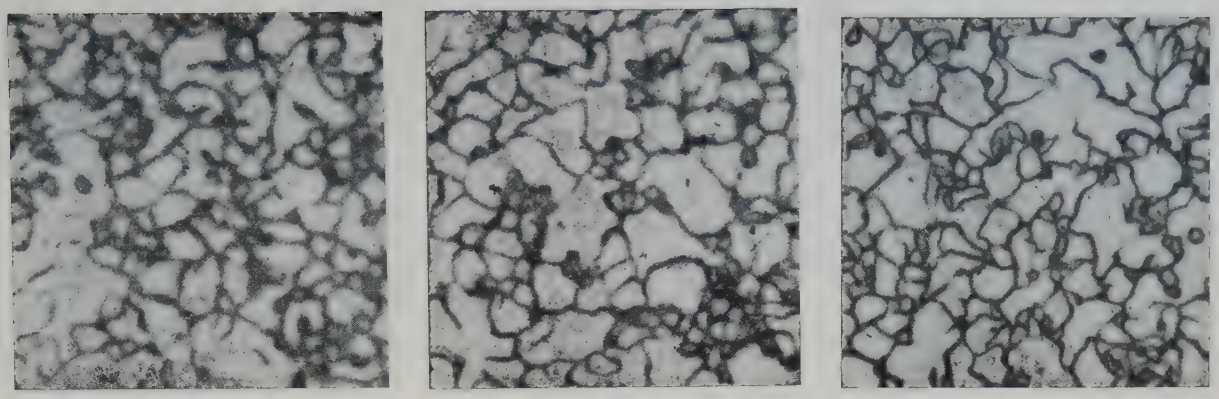
Nos mesures n'ont porté que sur un intervalle de 100 °C environ au-dessus du point de transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$. En effet, au-dessus de 1 020 °C la limite au delà de laquelle la profondeur de diffusion intergranulaire dépasse la limite d'autodiffusion en volume n'est plus assez importante pour être exploitée avec précision.

Le calcul des coefficients $D_j\,\delta$ est effectué suivant deux méthodes différentes :

1° En appliquant la théorie de Fisher, la pente p de la droite obtenue à partir de Log $I_n = f(x_n)$ permet le calcul de $D_j\,\delta$ par la relation :

$$\frac{D_j\,\delta}{D_v} = \frac{(\pi\ D_v\ t)^{1/4}}{2^{1/2}}\ .\ p$$

Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés dans le tableau VI. Nous remarquons, en



a *b* *c*

FIG. 1S

Autoradiographies montrant la diffusion intergranulaire dans les joints de fer de pureté 99,99 % pour les basses températures du domaine γ.

a) 1 014 °C, *b*) 1 003 C, *c*) 942 °C.

TABLEAU VI

Variation des coefficients d'autodiffusion intergranulaire du fer Fast (99,99) en phase γ (méthode de Fisher)

T °C	TEMPS (secondes)	ZONE de diffusion inter-granulaire étudiée	TAILLE moyenne des grains	$D_j \delta$ $cm^3\ s^{-1}$	β
1 014	$2{,}75 \cdot 10^5$	40 microns	250 microns	$1{,}7 \cdot 10^{-14}$	5
1 003	6,08 »	50 »	250 »	1,6 »	3,7
990	5,47 »	30 »	250 »	1,4 »	7,4
960	6,04 »	60 »	250 »	$8{,}3 \cdot 10^{-15}$	8
942	11 »	70 »	250 »	$7{,}5 \cdot 10^{-15}$	11,3
918	11 »	70 »	200 »	$5{,}6 \cdot 10^{-15}$	14

TABLEAU VII

Variation des coefficients d'autodiffusion intergranulaire du fer Fast calculés par la méthode de Whipple

T °C	TEMPS de diffusion (s)	$\frac{C_6}{C_{10}}$	β	$D_j\delta$ $cm^3\ s^{-1}$
1 014	$2{,}75 \cdot 10^5$	3,85	11,3	$3{,}90 \cdot 10^{-14}$
990	$5{,}47 \cdot 10^5$	2,85	17,5	$3{,}40 \cdot 10^{-14}$
960	$6{,}04 \cdot 10^5$	2,94	16,5	$2{,}03 \cdot 10^{-14}$
942	$1{,}1 \cdot 10^6$	2,5	22	$1{,}46 \cdot 10^{-14}$
918	$1{,}1 \cdot 10^6$	2,15	31	$1{,}25 \cdot 10^{-14}$

particulier, que β diminue quand la température augmente, ce qui confirme la croissance progressive de la diffusion en volume aux dépens de la diffusion intergranulaire.

2° Compte tenu de l' « élargissement » des joints de grains par la diffusion latérale, on doit en toute rigueur appliquer la solution exacte de Whipple. Pour cela, on convient à l'avance de deux valeurs de η

$$\eta_1 \text{ et } \eta_2 \quad (\eta = y\sqrt{D_v t})$$

pour lesquelles on mesurera ensuite le rapport des activités spécifiques, soit : $\frac{C_{\eta_1}}{C_{\eta_2}}$. Les durées de diffusion ont été choisies de façon à ce que les zones de diffusion intergranulaire soient comprises entre 40 et 100 microns. $\sqrt{D_v t}$ est de l'ordre de $7 \cdot 10^{-4}$. Dans ces conditions nous avons choisi :

$$\eta_1 = 6 \qquad \eta_2 = 10$$

ce qui correspond à des profondeurs de pénétration respectivement de 42 et 70 μ environ. La figure 19 donne la courbe théorique $\frac{C_6}{C_{10}} = f(\beta)$. Les résultats sont rassemblés dans le tableau VII où nous avons pris la précaution d'éliminer l'échantillon traité à 1 003 °C. Nous avons, en effet, dans ce cas une valeur trop forte pour $\sqrt{D_v t}$ qui ne permet pas d'avoir une mesure comparative. La figure 20 montre que les coefficients de diffusion intergranulaire calculés par la théorie de Fisher sont de 2 à 2,5 fois plus petits que d'après la théorie de Whipple. On obtient dans ce dernier cas des valeurs de β plus élevées. Ce résultat peut être prévu en effet en étudiant

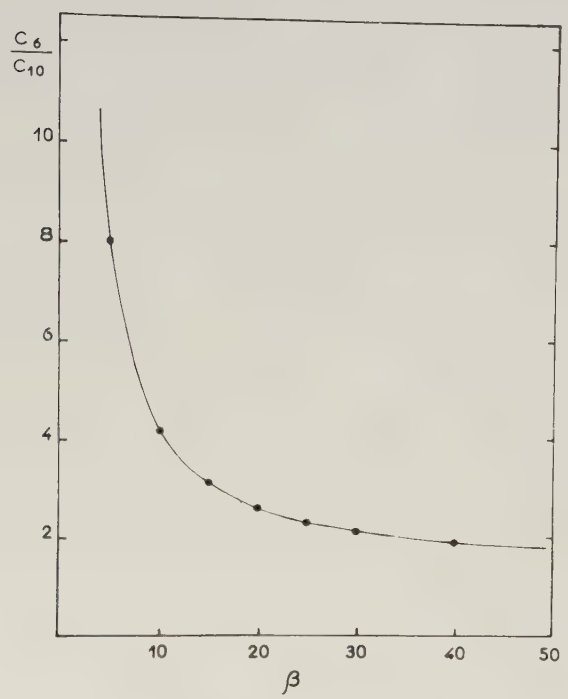


Fig. 19

Variation du rapport théorique $\frac{C_{\eta_1}}{C_{\eta_2}} = f(\beta)$ dans le cas où l'on a $\eta_1 = 6$ et $\eta_2 = 10$.

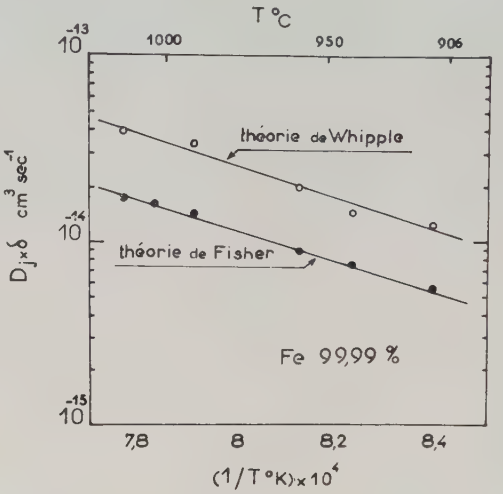


Fig. 20

Variation en fonction de 1/T des coefficients de diffusion intergranulaire du fer de pureté 99,99 %. d'après les théories de Fisher et de Whipple.

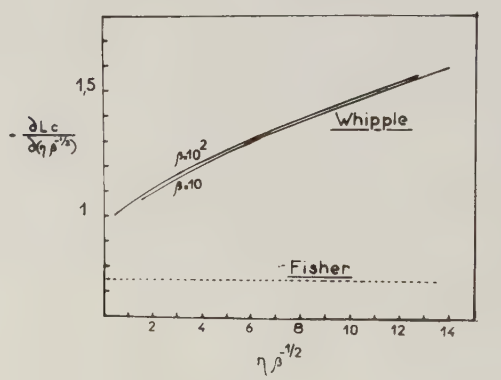


Fig. 21

Variation de la fonction $-\frac{\partial \text{Log } C}{\partial\left(\eta\beta^{-\frac{1}{2}}\right)} = f(\eta\beta^{-1/2})$

pour les équations de Fisher et de Whipple [d'après Le Claire (23)]

pour chacune des deux théories précédentes la fonction :

$$D_j \delta = \left(\frac{\partial \log C}{\partial y}\right)^{-2} \left(\frac{4 D_v}{t}\right)^{1/2} \left[\frac{\partial \log C}{\partial (\eta \beta^{-1/2})}\right]^2$$

obtenue à partir des équations (12), les différentielles étant calculées pour D_v et t constants.

D'une part, la résolution de l'équation de Fisher, à ξ constant, permet d'écrire que la concentration est proportionnelle à

$$\exp\ [-\pi^{-1/4}\ \ \eta \beta^{-1/2}]$$

On obtient par suite

$$\left[-\frac{\partial \log C}{\partial (\eta \beta^{-1/2})}\right]^2 = \pi^{-1/2}$$

ce qui montre que cette expression différentielle est une constante indépendante de c et de y.

On peut de même déterminer

$$\frac{\partial \log C}{\partial (\eta \beta^{-1/2})}$$

à partir de l'équation de Whipple pour différentes valeurs de β et de $\eta \beta^{-1/2}$. La comparaison des courbes obtenues (fig. 21) permet de montrer que dans tous les cas $-\frac{\partial \text{ Log } C}{\partial (\eta \beta^{-1/2})}$ pour la solution de Whipple est constamment plus grande que $\pi^{-1/4}$, de telle sorte que $D_j \delta$ calculé par l'expression de Fisher est toujours plus petit que la valeur vraie [23]. En particulier pour $\eta \beta^{-1/2}$ compris entre 4 et 8 les valeurs obtenues par l'équation de Fisher sont environ trois fois trop petites.

Néanmoins, par les deux méthodes, l'énergie d'activation du phénomène est sensiblement la même et égale à :

$$Q_j = 39 \text{ kcal/at.g} \pm 2 \text{ kcal.}$$

En conclusion, nous dirons que le calcul des coefficients d'autodiffusion intergranulaire pour les basses températures du domaine γ n'est vraiment correct que par l'application de l'équation de Whipple. Nous remarquons que l'énergie d'activation déterminée antérieurement par Leymonie, à partir d'un calcul basé sur les hypothèses de Fisher, est très voisine de celle que nous avons obtenue. En effet, aussi bien pour le fer 99,7 % que pour le fer 99,99 %, nous avons montré que les théories de Fisher et de Whipple conduisent à des énergies d'activation sensiblement égales, mais que ce sont surtout les coefficients $D_j \delta$ qui, pour des valeurs de β inférieures à 10, restent toujours sous-estimés en appliquant la théorie de Fisher. La méthode utilisée par Leymonie donnait donc sans erreur trop grande un ordre de grandeur de l'énergie d'activation, mais elle ne permettait pas de prévoir l'erreur commise sur $D_{oj} . \delta$.

L'énergie d'activation déterminée par Bokstein, Kishkin et Moroz est, par contre, difficilement comparable à nos résultats du fait que ces auteurs négligent les effets dus à l'absorption des rayonnements et supposent que la largeur des joints de grains est égale à 500 Å [24, 25], soit une valeur cent fois trop élevée par rapport aux valeurs de δ admises normalement. Cette hypothèse les conduit par suite à sous-estimer l'autodiffusion en volume dans des domaines de températures où, au contraire, ce phénomène prédomine.

7. — INFLUENCE DE LA PURETE DU METAL SUR L'AUTODIFFUSION INTERGRANULAIRE

Parallèlement aux mesures effectuées sur le fer Fast, différents essais ont été entrepris sur du fer Armco (99,7 %) afin d'étudier le rôle joué par les ségrégations d'impuretés sur l'autodiffusion intergranulaire. Nous avons déjà indiqué qu'il avait été possible à Coulomb, Leymonie et Lacombe de révéler par micrographie la trace des anciens joints γ, après retour en phase α, et les mêmes traces de joints par autoradiographie si l'on faisait préalablement un traitement de diffusion autour de 1 000 °C en déposant à la surface du métal du fer radioactif : les joints qui sont les plus chargés en impuretés sont les mieux révélés par le réactif d'attaque (solution d'acide métanitrobenzènesulfonique dans l'alcool éthylique) et ils correspondent aux zones de l'autoradiographie où s'est fait préférentiellement la diffusion de ^{59}Fe.

On peut se demander alors dans quelle mesure la présence d'impuretés perturbe la géométrie des joints de grains γ et par suite favorise ou non l'autodiffusion intergranulaire. Le domaine de températures choisies est ici le même que celui que nous avons utilisé pour le fer Fast et nous avons calculé les coefficients de diffusion en partant des théories de Fisher et de Whipple. Les différents résultats sont groupés dans les tableaux VIII et IX. Quelques

Tableau VIII

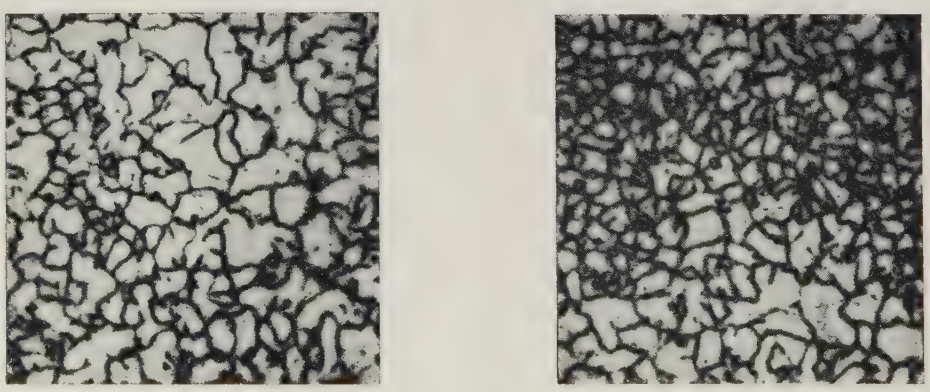
Variation des coefficients d'autodiffusion intergranulaire du fer de pureté 99,7 en phase γ (méthode de Fisher)

T °C	1/T °K (10^{-4})	Temps de diffusion (secondes)	Zone de diffusion inter-granulaire étudiée	Taille moyenne des grains (microns)	$D_j \delta$ $cm^3\ s^{-1}$	β
923	8,36	$6,58 . 10^5$	60	200	$8 . 10^{-15}$	21
941	8,23	$6,84 : 10^5$	80	200	$9,30 . 10^{-15}$	14,8
1 005	7,82	$3,33 . 10^5$	60	250	$2,42 . 10^{-14}$	9,5
1 016	7,75	$3,36 . 10^5$	45	200	$2,51 . 10^{-14}$	5,4

Tableau IX

Variation des coefficients d'autodiffusion intergranulaire du fer de pureté 99,7 % par la méthode de Whipple

T °C	Temps de diffusion (secondes)	$\frac{C_6}{C_{10}}$	β	$D_j \delta$ $cm^3\ s^{-1}$
923	$6,58 . 10^5$	1,84	45,5	$1,73 . 10^{-14}$
941	6,84 »	2,06	34	$5,10 . 10^{-14}$
1 005	3,33 »	2,63	20	$5,10 . 10^{-14}$
1 016	3,36 »	3,35	13,5	$6,16 . 10^{-14}$



a G = 11 *b*

Fig. 22

Autoradiographie montrant la diffusion intergranulaire de ^{59}Fe dans du fer de pureté 99,7 % pour les basses températures du domaine γ.

a) 1 016 °C, *b*) 941 °C.

autoradiographies montrent que la taille des grains est semblable à celle du fer Fast (fig. 22).

Comme précédemment, le facteur β, caractéristique de la diffusion intergranulaire est plus élevé en utilisant la théorie de Whipple que celle de Fisher. Nous avons cherché, d'autre part, à préciser l'erreur que l'on peut commettre sur $D_j \delta$ pour deux tailles de grains assez voisines : dans le cas de deux échantillons traités à 1 014 °C pendant huit jours et dont la taille des grains est respectivement de 250 et 300 microns, les courbes d'activité, en fonction de la profondeur, sont sensiblement parallèles (fig. 23). $\sqrt{D_v t}$ est dans ce cas égal à $1{,}31 \cdot 10^{-3}$. Nous avons calculé le rapport des activités correspondant à $\eta_1 = 3$ et $\eta_2 = 5$, soit $y_1 = 39{,}5\ \mu$ et $y_2 = 65\ \mu$. L'écart obtenu sur β déduit de la courbe théorique $C_3/C_5 = f(\beta)$ (voir chapitre 3, fig. 31) entraîne une erreur sur $D_j \delta$ de l'ordre de 13 %. Ceci montre qu'il est important de choisir des tailles de grains identiques pour faire des mesures comparables.

La figure 24 donne la représentation graphique de $\log D_j \delta = f(1/T)$ par les deux méthodes. Enfin, nous pouvons mieux comparer le comportement du fer 99,7 % et 99,99 % sur la figure 25. Nous voyons que les droites représentatives de la fonction

$$D_j \delta = D_{oj} \delta \exp(-Q/RT)$$

sont sensiblement parallèles mais que, dans tous les cas, les valeurs correspondant au fer 99,99 % sont plus faibles que pour le fer 99,7 %. Les ségrégations intergranulaires sont donc loin d'être négligeables vis-à-vis de la perfection du réseau des joints de grains et des régions proches de ces derniers : la vitesse d'autodiffusion augmente pour une teneur croissante en impuretés. Le rapport des coefficients de diffusion est ici égal à 3/2.

Etant donné cette différence entre le fer Armco et le fer Fast, on peut se demander si le fer de zone fondue n'exagérerait pas de façon encore plus grande la chute des

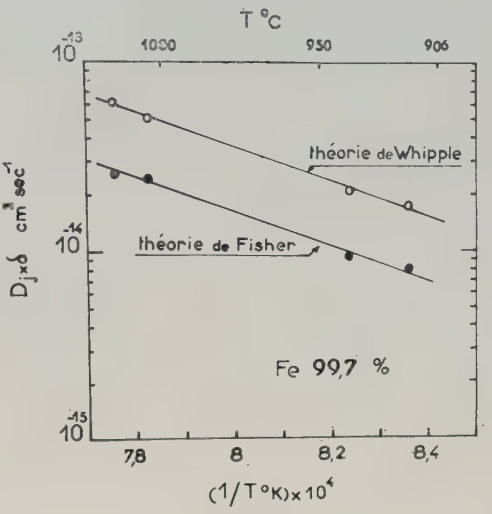


Fig. 24

Variation du coefficient de diffusion intergranulaire du fer de pureté 99,7 % en fonction de la température, d'après les théories de Fisher et de Whipple.

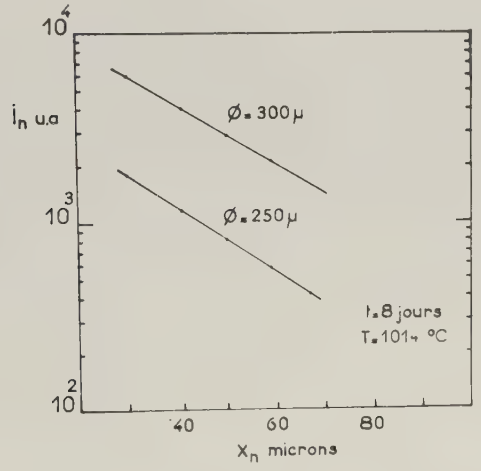


Fig. 23

Variation de l'activité I_n en fonction de x_n dans le domaine de diffusion intergranulaire pour deux échantillons de fer Armco ayant des tailles de grains de 250 et 300 microns.

$T = 1\,014$ °C. $t \simeq$ huit jours.

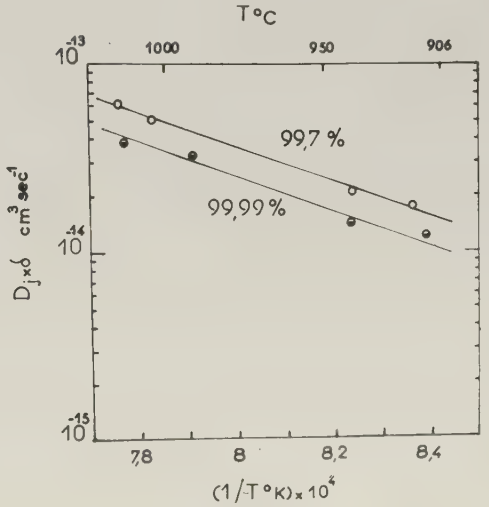


Fig. 25

Influence de la pureté sur les coefficients de diffusion aux joints de grains de fer en phase γ.

coefficients de diffusion intergranulaire. Nous n'avons pas pu vérifier ce fait en raison du grossissement exagéré des grains du fer de zone fondue dont la structure n'est plus représentative d'une répartition statistique des joints de grains et pour lesquels $D_j \delta$ ne peut plus être considéré comme une valeur moyenne correspondant à toutes les orientations possibles.

8. — DISCUSSION DES RESULTATS

L'autodiffusion du fer en phase γ étudiée par la méthode de Gruzin généralisée et l'emploi simultané des techniques de comptage et d'autoradiographie nous a permis de distinguer les domaines de températures où prédominent la diffusion en volume, la diffusion intergranulaire ou bien les deux phénomènes simultanément.

Nous avons montré que, pour les hautes températures du domaine γ, la taille des grains avait une importance assez faible sur la mesure des coefficients d'autodiffusion en volume alors que ce facteur est essentiel en bas du domaine γ. D'autres auteurs ont observé aussi cette influence et il est intéressant de comparer nos résultats. En particulier, Seibel a étudié la diffusion du soufre et du phosphore dans le fer γ [14]. Dans ce cas, on constate seulement une linéarité de la fonction $\log D_v = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour les températures supérieures à 1 200 °C. Au-dessous de cette température, la présence des joints de grains conduit à des coefficients de diffusion en volume apparents supérieurs à la valeur recherchée et variables avec la durée du traitement thermique. Cette amplification du phénomène peut être attribuée à l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion. En effet, si l'on compare par exemple le coefficient de diffusion en volume de ^{35}S dans le fer γ, à la température de 960 °C, à l'autodiffusion du fer à la même température, on s'aperçoit que dans ce dernier cas la vitesse de diffusion est 10^3 plus faible que pour le soufre :

$$(D_v \simeq 10^{-12}\ cm^2\ s^{-1}\ D_v \simeq 10^{-9}\ cm^2\ s^{-1}).$$

$$Fe^* \rightarrow Fe\ \gamma \qquad S^* \rightarrow Fe\ \gamma$$

La prédominance de la diffusion intergranulaire du soufre pour les basses températures du domaine γ s'accompagne d'une diffusion en volume normale au plan de

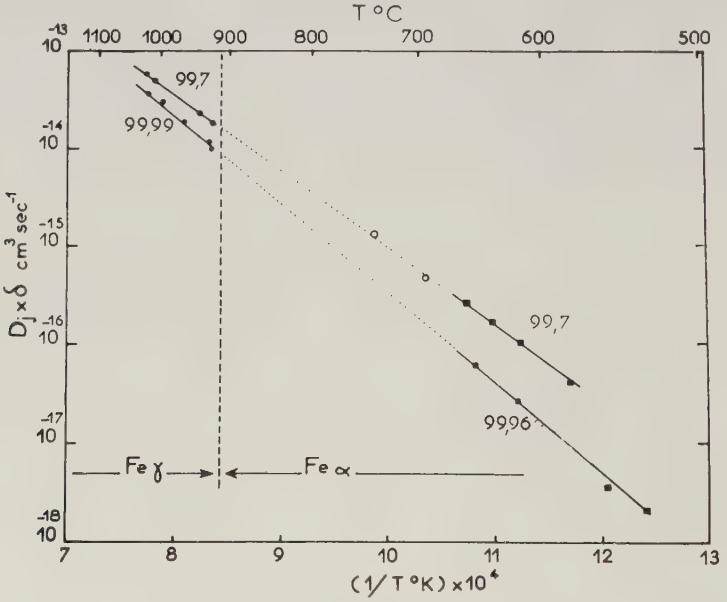


Fig. 26

Comparaison entre les coefficients d'autodiffusion intergranulaire du fer α et du fer γ :

- ● Présente étude (phase γ).
- ■ Mesures de Leymonie en phase α dans le domaine des basses températures (9).
- ○ Mesures complémentaires effectuées en phase α sur du fer Armco par la méthode de Gruzin généralisée.

chaque joint. Comme le coefficient d'hétérodiffusion du ^{35}S dans le fer est 10^3 fois plus grand que le coefficient d'autodiffusion en volume du fer, il doit se produire un effet Smigelskass-Kirkendall pouvant provoquer l'apparition d'un réseau de polygonisation dans les cristaux voisins de chaque joint. Cette hypothèse a été confirmée par Ainslie dans le cas du fer α par l'observation de lames minces au microscope électronique [26]. Pour le phosphore, le coefficient d'hétérodiffusion dans le fer γ est déjà plus proche de celui obtenu pour l'autodiffusion du fer

$$(D_v \simeq 2 \cdot 10^{-11} \text{ à } 960\ ^\circ C).$$

$$P^* \rightarrow Fe\gamma$$

On doit s'attendre dans ce cas à un effet moins important des joints et par suite de la taille des grains devant la diffusion en volume. Ceci a bien été confirmé par les expériences de Seibel.

L'étude complémentaire qui nous a permis de comparer différentes tailles de grains montre que les mesures de coefficients d'autodiffusion en volume en phase γ sont peu sensibles à la présence des joints si l'on prend la précaution d'opérer sur des grains suffisamment gros ($>$ 250 microns).

Enfin, l'étude quantitative de l'autodiffusion intergranulaire a montré qu'il était nécessaire d'utiliser la solution exacte de Whipple afin de tenir compte de l' « élargissement » des joints de grains suivant la composante perpendiculaire à l'axe principal de diffusion. Dans ce cas, on obtient une énergie d'activation très voisine de celle obtenue pour le fer α [9]. Nous avons montré qu'il était possible aussi de mesurer l'influence des impuretés sur la vitesse d'autodiffusion intergranulaire, mais l'écart observé est cependant plus faible qu'en phase α. La figure 26 montre en particulier les différentes mesures effectuées en bas du domaine α sur du fer de pureté 99,7 % et 99,96 % [9], ainsi que les résultats que nous avons obtenus en phase γ sur le fer Armco (99,7 %) et sur le fer de pureté 99,99 %. On voit que, contrairement à l'autodiffusion en volume, il ne semble pas y avoir de changement brusque dans le mécanisme d'autodiffusion intergranulaire au passage du point $\alpha \rightarrow \gamma$. Ce résultat peut s'expliquer par la différence très faible qui existe entre l'énergie interfaciale des joints α et des joints γ correspondant à des grandes désorientations ($E_{\alpha/\alpha} \simeq 0{,}90\ E_{\gamma/\gamma}$) [27]. On remarque, d'autre part, que l'écart très important qui existe entre les valeurs de $D_j\ \delta$ en phase α pour deux puretés différentes diminue à mesure que la température s'élève. On peut penser dans ce cas que les impuretés ségrégées aux joints de grains tendent de plus en plus à passer en solution avec la température croissante.

Enfin, le fait que les différentes courbes se trouvent dans le prolongement les unes des autres semble bien indiquer que la diffusion aux joints de grains de grande désorientation est indépendante de la structure cristalline du métal.

TROISIEME CHAPITRE

Rôle de l'autodiffusion dans la cinétique du frittage du fer en phase gamma

1. — INTRODUCTION

Les mécanismes d'autodiffusion en volume en phase γ peuvent avoir une application directe dans l'interprétation de la cinétique du frittage de poudres de fer suivant que les traitements thermiques ont lieu en phase α ou en phase γ. On sait que le frittage de poudres métalliques peut être, suivant le domaine de températures, la nature de la poudre, la durée du frittage, etc., régi principalement par des mécanismes d'autodiffusion en volume. Or, le comportement très différent du fer dans les phases α et γ du point de vue vitesse d'autodiffusion $\left(\frac{D_{v\alpha}}{D_{v\gamma}} \simeq 10^2\right.$ au point de transformation $\left.\alpha \rightleftharpoons \gamma\right)$ laisse donc prévoir une densification plus rapide d'une poudre de fer en haut de la phase α qu'à une température légèrement supérieure au point α/γ. C'est effectivement ce que Cizeron a constaté en mesurant la cinétique du frittage par mesure dilatométrique du retrait de comprimés de fer en condition isotherme [28]. L'importance du retrait augmente très rapidement avec la température croissante tant que le frittage a lieu en phase α, conformément à l'augmentation exponentielle du coefficient d'autodiffusion en volume avec la température. Au contraire, si le frittage a lieu aux températures comprises entre 910 et 1 000 °C environ, la vitesse de densification est extrêmement lente. Cependant, ce n'est pas seulement la faible valeur du coefficient d'autodiffusion en volume du fer γ dans cet intervalle de température qui est responsable de la faible vitesse de densification. D'autres phénomènes peuvent intervenir simultanément : c'est, par exemple, le grossissement du grain de la structure γ par rapport à la taille des grains initiale après le premier frittage en phase α, de telle sorte que la position respective des pores et des joints se trouve modifiée. On a alors beaucoup plus de pores au centre des grains que sur les joints et, par suite, le frittage se trouve ralenti, l'interaction des pores et des joints de grains étant plus difficile à se faire.

Ce dernier phénomène se trouve encore plus marqué si, à partir du domaine γ, on revient à nouveau en phase α. En effet, si l'on fritte un comprimé de fer en α à 850 °C par exemple, on observe par dilatométrie isotherme une vitesse de retrait très importante. Si l'on reporte l'échantillon quelques instants à une température du domaine γ légèrement supérieure à 910 °C, on observe un arrêt brutal du retrait. Mais si on

refroidit alors l'échantillon à la température initiale de 850 °C, la densification ne se poursuit plus comme dans le stade initial. Ceci est dû à un grossissement exagéré du grain α. L'arrêt de la densification après retour en α, bien qu'on se trouve à nouveau dans la zone de température où le coefficient d'autodiffusion en volume est très élevé, est interprétable par un autre mécanisme simultané : c'est celui de l'autodiffusion intergranulaire. L'élimination des pores d'un produit fritté s'effectuerait donc aussi par l'intermédiaire des joints de grains. Les pores de dimensions microscopique seraient alors éliminés par drainage des lacunes émises à partir des pores par les joints de grains. Dans ces conditions, l'interaction des pores et des joints de grains sera d'autant plus importante que la distance qui les sépare est plus faible. S'il n'y a pas une migration trop importante des joints, ces derniers pourront absorber les pores voisins. Seuls, les pores situés au centre des grains et trop éloignés des joints resteront stables. A ce stade, le frittage ne pourra plus se poursuivre au cours d'un traitement thermique isotherme.

Pour vérifier le rôle des phénomènes d'autodiffusion dans le frittage, nous avons comparé l'autodiffusion en volume et aux joints de grains dans du *fer fritté* et du *fer massif* de même composition. Ces expériences ont un double but :

— Le premier est de vérifier si les pores s'éliminent bien par les joints de grains, ceux-ci drainant les lacunes et les pores de proche en proche vers la surface libre du fritté. Dans ces conditions, les joints de grains d'un métal en cours de frittage seraient beaucoup plus perturbés et imparfaits et plus favorables à l'autodiffusion intergranulaire que dans le métal massif. Certains auteurs, comme Hornstra et Seigle [29, 30], pensent, au contraire, que les lacunes dès leur arrivée sur le joint s'annihileraient et ne modifieraient donc pas l'état de perturbation du joint;

— Le second objet de cette comparaison est d'étudier les conséquences d'une structure franchement imparfaite composée de joints limitant des grains assez gros et de pores répartis uniformément dans la masse sur les coefficients d'autodiffusion en volume en phase γ. En effet, le déplacement des atomes radioactifs à partir de la surface du métal doit se faire suivant un front de diffusion parallèle à l'interface métal de base-dépôt, tant qu'il n'y aura pas de pores dans cette couche intéressée par la diffusion en volume. Mais, dès que le front de diffusion atteindra une profondeur où il existe des pores, les atomes radioactifs vont alors diffuser superficiellement à leur surface à une vitesse beaucoup plus grande que celle correspondant à l'autodiffusion en volume. Les pores vont donc jouer le rôle de « courts-circuits » permettant aux atomes traceurs d'atteindre, par rapport à la surface du métal, des couches plus profondes qu'avec le métal massif. Puis, à partir de chaque pore contaminé par les atomes radioactifs, se produira une nouvelle diffusion en volume identique à celle du métal compact, ce cycle se répétant ainsi de proche en proche pour des pores de plus en plus éloignés du dépôt radioactif initial. On peut aussi considérer les pores, non plus comme des défauts macroscopiques isolés dans une masse compacte de métal, mais au contraire au sein d'un solide polycristallin et tels que les pores et les joints soient en particulier très voisins les uns des autres. L'interaction des pores et des joints pourrait alors apporter localement un courant supplémentaire de lacunes capable d'augmenter le phénomène de diffusion en volume.

Peu d'expériences ont été faites jusqu'ici pour étudier l'autodiffusion dans les frittés métalliques. A notre connaissance, seul Posch a mesuré par autoradiographie la variation des coefficients d'autodiffusion en volume de l'argent compact et fritté [31].

2. — CONDITIONS DE VALIDITE DES EQUATIONS DE FICK

L'étude quantitative de l'autodiffusion dans un matériau fritté constitue un problème difficile en raison de l'évolution structurale du métal au cours du recuit. En effet, si l'on admet que l'élimination des pores dans les derniers stades du frittage s'effectue par les joints de grains, ceci implique de choisir des conditions expérimentales très précises :

a) L'interprétation des résultats expérimentaux doit montrer que la solution de l'équation de Fick valable pour le métal massif l'est aussi pour les frittés malgré la présence des pores;

b) Une bonne stabilité de la taille des grains doit être réalisée pour permettre l'étude de l'autodiffusion dans les joints. Il faut aussi que la taille des grains soit suffisante pour éliminer l'influence des joints de grains dans la mesure des coefficients de diffusion en volume;

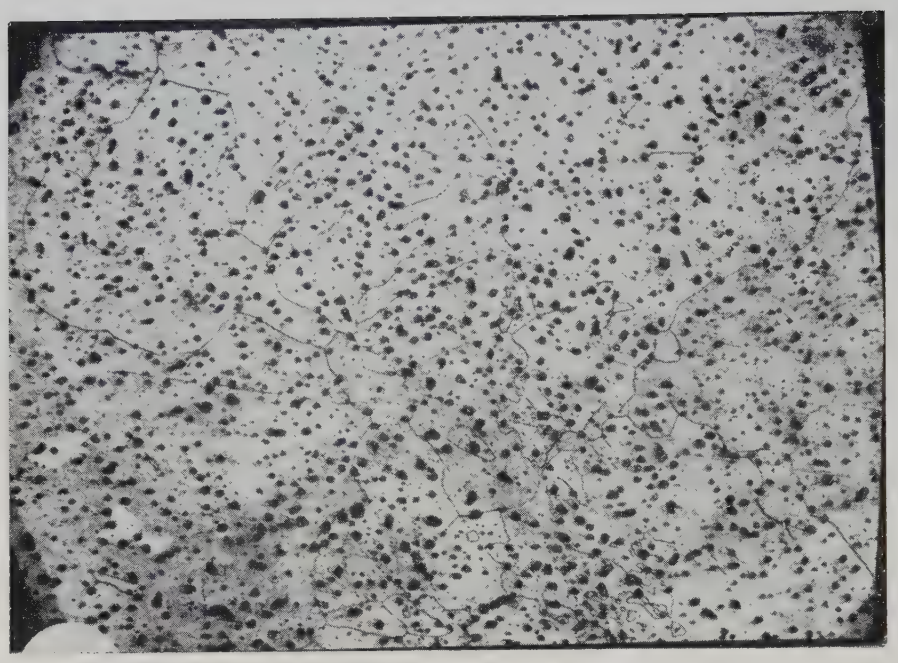


FIG. 27 G = 150

Etat de référence des échantillons de fer fritté avec passage en phase γ.

c) Il faut aussi que la structure poreuse évolue au cours du traitement pour vérifier le rôle des joints dans l'élimination des pores.

La stabilité de la taille des grains et la troisième condition ci-dessus sont contradictoires: on doit donc réaliser un compromis entre l'évolution des grains nécessaire à une interaction pore-joints et la stabilité relative de la structure. Nous avions pensé initialement utiliser des frittés ayant subi une compression de 6T/cm², suivie d'un traitement de 65 heures à 850 °C, mais on obtient dans ce cas des grains beaucoup trop petits (50 à 80 μ de diamètre). L'état de référence que nous avons choisi est obtenu par la succession de deux compressions et recuits, conduisant alors à une taille de grains en phase α de l'ordre de mm².

Le mode opératoire est le suivant : la poudre de fer ex-carbonyle de pureté 99,99 % subit tout d'abord une compression de 6T/cm², suivie d'un frittage de 2 heures à 850 °C sous hydrogène. Les échantillons sont à nouveau recomprimés sous la pression de 3T/cm² et recuits 2 heures à 870 °C. Ce deuxième frittage en α pour lequel on obtient déjà une structure grossière est interrompu par un passage en γ, suivi d'un recuit final de une heure à 950 °C. Comme nous l'avons mentionné plus haut, le passage en γ permet un *arrêt du retrait des échantillons,* puis, après retour à la température ordinaire, on obtient des grains α de taille importante (de l'ordre du mm² ou plus) et à forte densité de pores (fig. 27). Ce traitement est le seul qui puisse satisfaire aux conditions *b* et *c* pour les recuits de diffusion que nous voulions faire en phase γ.

3. — RESULTATS EXPERIMENTAUX

La préparation des échantillons avant les traitements thermiques est identique à celle que nous avons décrite précédemment. Les recuits de diffusion sont effectués dans des tubes de silice scellés sous vide. Nous avons tenu compte au cours des mesures de la densité propre du métal poreux pour déterminer par pesée les couches successives de métal enlevées à partir du dépôt. Sur un même échantillon, la méthode de Gruzin généralisée nous a permis de distinguer la zone de diffusion en volume de la zone de diffusion intergranulaire. Dans le premier cas, nous avons calculé les coefficients de diffusion en volume apparents que nous avons groupés dans le tableau X.

TABLEAU X

Variation des coefficients d'autodiffusion en volume en fonction de la température dans le fer fritté en phase γ

T° C	1/T °K (10^{-4})	t (secondes)	ZONE de diffusion étudiée (microns)	TAILLE des grains (microns)	D_v apparent ($cm^2\ s^{-1}$)
970	8,045	$5{,}148 \cdot 10^5$	40	200	$2{,}48 \cdot 10^{-12}$
1 050	7,55	$6{,}048 \cdot 10^5$	60	280	$1{,}82 \cdot 10^{-11}$
1 158	6,98	1,116 —	40	200	$7{,}70 \cdot 10^{-11}$
1 240	6,609	0,864 —	55	—	$1{,}40 \cdot 10^{-10}$

A titre de comparaison, un recuit identique a été effectué à 1 050 °C pendant 7 jours sur le même type de métal après compacification par laminages et recuits successifs. On obtient dans ce cas une zone de diffusion en volume de 25 à 30 microns au lieu de 50 à 60 pour le métal fritté (fig. 28). La structure de ce dernier, après le traitement, présente un nombre moins élevé de pores que dans l'état initial (fig. 29). La droite Log $D_v = f(1/T)$ montre que les coefficients de diffusion apparents sont environ de 2 à 3 fois plus importants que ceux obtenus pour le métal compact (fig. 30).

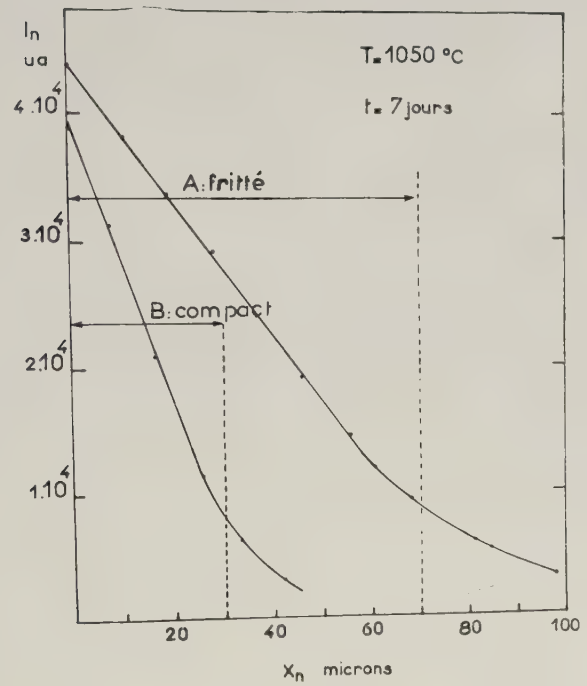


FIG. 28

Comparaison des courbes $I_n = f(x_n)$ à la température de 1 050 °C après un temps de diffusion égal à sept jours pour un échantillon fritté (A) et un échantillon compact de même pureté (B).

Enfin, dans les zones de diffusion intergranulaire, l'autoradiographie nous a permis de révéler aussi les joints de grains (fig. 31). Il est intéressant de remarquer que cette zone de diffusion intergranulaire est encore très importante pour les hautes températures du domaine γ alors qu'il n'est plus possible de mesurer $D_j \cdot \delta$ au-dessus de 1 020 °C environ avec le métal compact. Pour les mêmes échantillons dont nous avons parlé précédemment, traités 7 jours à 1 050 °C, le métal massif présente une zone de diffusion aux joints égale à 15 microns au lieu de 40 pour le métal fritté. Les coefficients de diffusion ont été calculés ici par la méthode de Whipple. Aux basses températures, nous avons utilisé la courbe théorique $\frac{C_6}{C_{10}} = f(\beta)$ et $D_j \cdot \delta$ a été calculé en prenant pour D_v la valeur obtenue avec le métal compact. Au contraire, aux hautes températures, la valeur de D_v est si importante que, malgré la réduction du temps de recuit, il n'est plus possible de se placer expérimentalement dans des zones correspondant à $\eta_1 = 6$ et $\eta_2 = 10$. Nous avons choisi dans ce cas $\eta_1 = 3$ et $\eta_2 = 5$. A 1 158 °C, par exemple, ces valeurs correspondent à 50 et 83 microns. La courbe théorique $\frac{C_3}{C_5} = f(\beta)$ a été calculée à partir des valeurs numériques de la fonction C_2 de l'équation de Whipple pour différentes valeurs de η et de β [32], puis l'intégrale :

$$\Phi = \int_{-\infty}^{+\infty} C_2\, d\xi$$

est mesurée graphiquement par planimétrie (fig. 32).

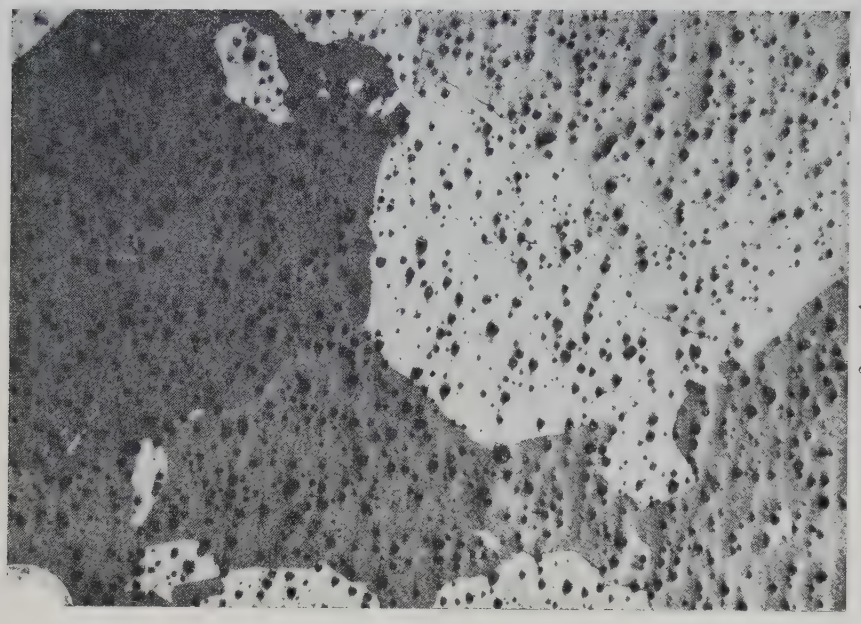


FIG. 29 G = 150

Micrographie de l'échantillon fritté traité pendant sept jours à 1 050 °C.

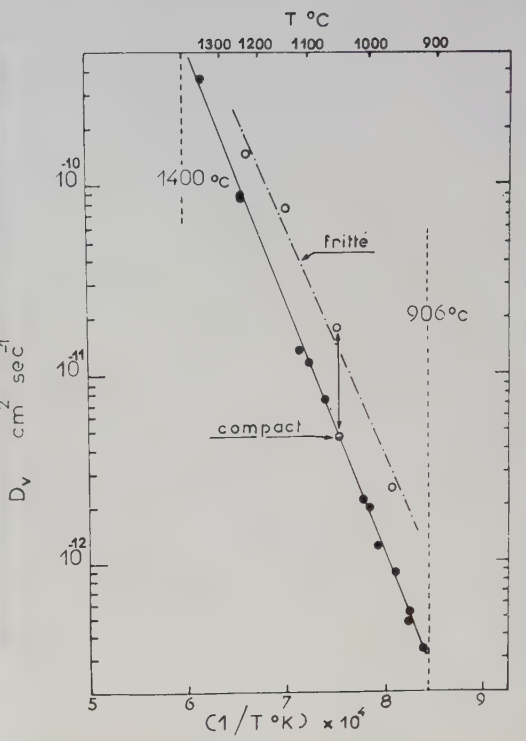


FIG. 30

Représentation graphique de $\log D_v = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour le fer massif et le fer fritté en phase γ.

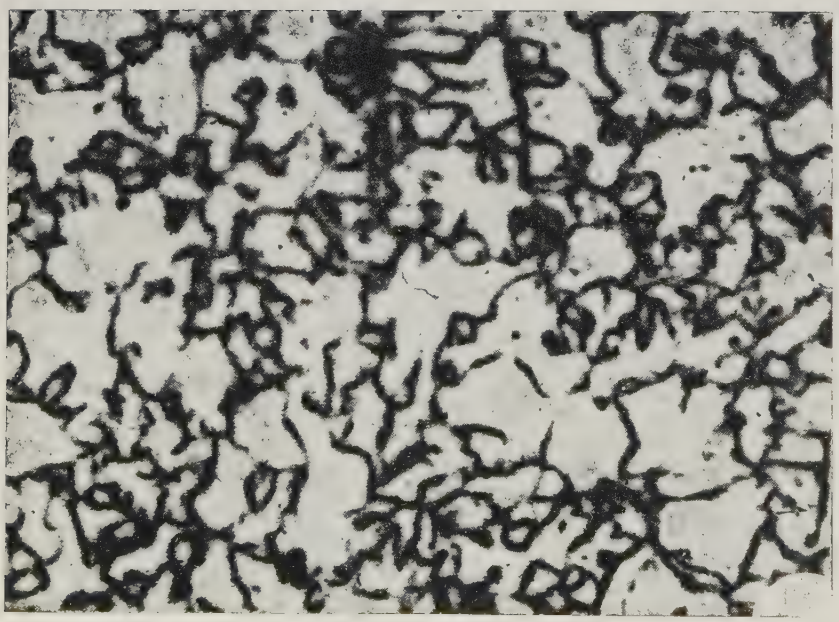


FIG. 31 G = 20

Autoradiographie montrant à 1 050 °C la diffusion intergranulaire dans les joints du fer fritté.

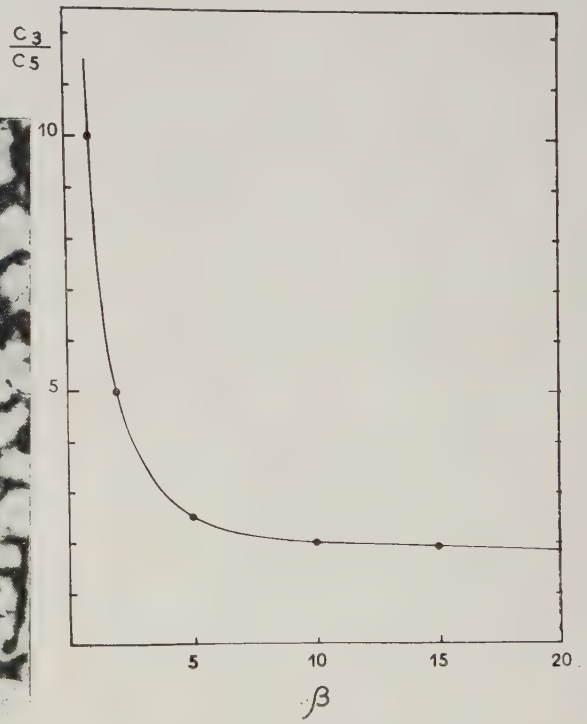


FIG. 32

Variation du rapport théorique $\frac{C\,\eta_1}{C\,\eta_2} = f(\beta)$ pour $\eta_1 = 3$ et $\eta_2 = 5$.

TABLEAU XI

Valeurs des coefficients de diffusion intergranulaire du fer fritté en phase γ

T °C	1/T °K (10^{-4})	t (secondes)	ZONE de de diff. (micr.)	TAILLE des grains (micr.)	$\frac{C_{\eta 1}}{C_{\eta 2}}$	β	$D_j\delta$ ($cm^3\ s^{-1}$)
970	8,045	$5{,}148 \cdot 10^5$	40	200	$\frac{C_6}{C_{10}} = 2{,}75$	18,5	$2{,}65 \cdot 10^{-14}$
1 050	7,55	6,048 —	40	280	$\frac{C_3}{C_5} = 3{,}3$	3,30	$4{,}9 \cdot 10^{-14}$
1 158	6,98	1,116 —	60	200	$\frac{C_3}{C_5} = 5{,}7$	1,7	$1{,}42 \cdot 10^{-13}$
1 240	6,609	0,864 —	55	200	$\frac{C_3}{C_5} = 10$	1	$4{,}2 \cdot 10^{-13}$

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau XI. On constate qu'à 970 °C, la valeur de $D_j \cdot \delta$ pour le fer fritté est du même ordre de grandeur que celle correspondant au fer Fast ou au fer Armco compact (fig. 33). En effet, dans ce domaine de températures, l'évolution du frittage est très faible et tout se passe comme si l'on était en présence d'un matériau compact. C'est surtout pour les températures plus élevées que l'on observe un accroissement du phénomène de diffusion intergranulaire sans noter pour cela une variation importante de l'énergie d'activation.

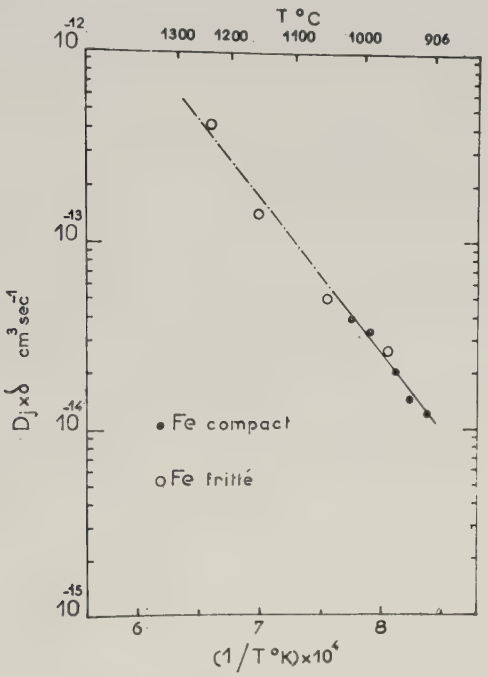


FIG. 33

Variation du log $D_j\delta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour le fer fritté en phase γ.

4. — CONCLUSIONS

Les différents résultats que nous avons obtenus sur le fer fritté en phase γ méritent d'être discutés à plusieurs points de vue :

1) Si l'on considère le cas de l'autodiffusion en volume, on voit que dans tous les cas les coefficients de diffusion D_v sont toujours plus élevés que pour le métal compact. On peut penser, comme nous l'avons précisé plus haut, que la diffusion superficielle le long de la surface des pores au cours de la progression du front de diffusion en volume à partir du dépôt initial est importante. On remarque aussi que l'énergie d'activation du phénomène est cependant plus faible que sur le métal massif (5 à 7 kcal/at. g), ce qui tendrait à montrer que la migration des atomes dans le réseau cristallin fritté est plus facile. On pourrait penser alors que l'introduction supplémentaire de lacunes au cours de l'interaction des pores et des joints provoquerait ainsi une diminution de l'énergie d'activation. On sait, en effet, que dans les métaux cubiques à faces centrées le phénomène d'autodiffusion est régi par un mécanisme lacunaire correspondant à une énergie d'activation qui dépend à la fois de la chaleur de formation des lacunes

et de la chaleur associée au travail isotherme nécessaire pour déplacer les atomes de leur position d'équilibre et les amener ensuite à un niveau d'énergie correspondant au sommet de la barrière de potentiel qui les sépare des positions lacunaires vers lesquelles ils vont migrer. Mais cette contribution, qui correspond ici à un phénomène très localisé au voisinage des joints de grains, ne peut pas être considérée comme un phénomène *global* intéressant la masse totale des grains où se produit la diffusion en volume.

Il semble au contraire qu'il faille accorder une assez grande importance à la diffusion superficielle qui serait alors responsable d'une zone de diffusion en volume observée plus grande que pour le métal compact. C'est la conclusion à laquelle semble être arrivé Posch, qui, étudiant par comparaison l'autodiffusion de l'argent fritté présentant de très gros pores et l'autodiffusion de l'argent massif, a obtenu des énergies d'activation très faibles, voisines de celle déterminée par Nickerson et Parker pour l'autodiffusion superficielle [33].

2) Pour l'autodiffusion intergranulaire, l'interaction des pores et des joints de grains est sans doute, au contraire, un phénomène important qui, intéressant des régions localisées au voisinage des joints, semble à l'origine d'une plus grande imperfection de ces derniers.

En effet, pour les basses températures du domaine γ, l'évolution du frittage est faible et, par suite, les joints de grains du métal fritté se comportent alors de façon identique à ceux du métal compact pour la diffusion intergranulaire du radiotraceur. Mais, à mesure que la température croît, les coefficients d'autodiffusion du fer γ augmentent de façon exponentielle, de telle sorte que la densification du métal va se manifester de façon plus importante. Ce phénomène tendra à augmenter l'interaction des pores et des joints de grains le long desquels se produira par suite une forte diffusion malgré les hautes températures déjà atteintes. Il faut noter enfin que la valeur de 39 kcal/at.g trouvée pour l'énergie d'activation d'autodiffusion intergranulaire est en très bon accord avec la valeur obtenue par Cizeron par mesure dilatométrique de la vitesse de retrait. Il semble donc possible dans les derniers stades du frittage de rendre responsables les joints de grains de l'élimination progressive des pores.

QUATRIEME CHAPITRE

Comparaison entre autodiffusion du fer et hétérodiffusion du fer dans le nickel

I. — INTRODUCTION

Afin de confirmer nos résultats obtenus sur le fer en phase γ par la méthode de Gruzin généralisée, nous avons cherché à vérifier dans *le même domaine de températures* et sur un métal de même structure que le fer γ les possibilités d'application de cette méthode à la mesure simultanée des coefficients de diffusion en volume et des coefficients de diffusion intergranulaire sur un même échantillon.

Nous nous sommes attachés ensuite à préciser l'influence des impuretés sur le comportement des joints et, enfin, à suivre la cinétique des phénomènes de diffusion au cours d'une évolution de la structure en présence de pores.

Le nickel est le métal le mieux adapté à ce problème puisqu'il a une structure cubique à faces centrées, un rayon atomique peu différent de celui du fer, une structure électronique voisine, puisque le fer et le nickel sont tous deux des éléments de transition proches dans la classification périodique. L'autodiffusion du nickel a, d'autre part, été étudiée déjà par plusieurs auteurs [34, 35] et en particulier pour les joints de grains dans le cas d'un bicristal [36]. Il était donc intéressant par la même occasion de comparer l'autodiffusion du nickel à l'hétérodiffusion du fer dans le nickel. Dans une première partie, nous avons appliqué la méthode de Gruzin à des nickels compacts de différentes puretés. Nous avons cherché ensuite à obtenir des structures poreuses pour suivre leur évolution au cours de traitements de diffusion afin de vérifier les résultats déjà obtenus sur le fer γ.

2. — DIFFUSION DU FER DANS LE NICKEL COMPACT

Nous avons vu que l'application de la méthode de Gruzin suppose que l'absorption du rayonnement utilisé obéisse à la loi de Beer-Lambert. Dans une première expérience, nous avons donc vérifié que l'absorption du rayonnement β^- de ^{59}Fe par le nickel était bien exponentielle. Ceci a été réalisé en interposant entre la source et le compteur des filtres de nickel de 10 à 20 microns d'épaisseur. L'expérience montre que l'on peut considérer l'absorption comme exponentielle pour une épaisseur de nickel supérieure à 20 microns (fig. 34). Au delà de 100 microns, les rayons β^- sont complètement absorbés par les filtres. Le coefficient moyen d'absorption est ici égal à 550 cm^{-1}. Toutes les mesures d'activité ont donc été réalisées après interposition entre l'échantillon et le compteur d'un filtre de nickel de 20 microns d'épaisseur qui arrête les particules de moindre énergie. Les rayonnements γ et X seront aussi éliminés au cours du comptage en mesurant la différence entre l'activité globale, mesurée en présence du filtre de 20 microns, et l'activité transmise par un filtre supplémentaire de 80 microns.

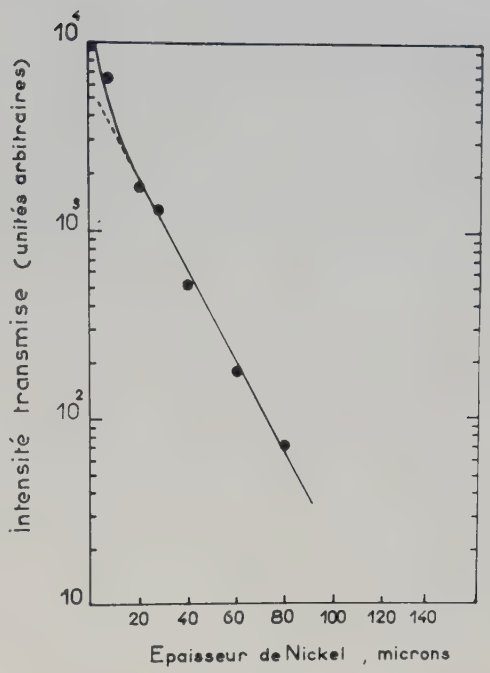


FIG. 34

Absorption du rayonnement β^- de ^{59}Fe par des filtres de nickel d'épaisseur croissante.

TABLEAU XII

Analyse des différents nickels

NUANCES ELÉMENTS	Ni électrolytique	Ni Mond	Ni AT (Ets Gilby-Fodor)	Ni allié
Ni	99,8	99,9	99	98
Co	0,15	<0,05	0,5	
Cu	0,02	0,005	0,05 à 0,10	
Mn			0,15 à 0,20	1,6
Fe	0,03	0,05 0,02 à 0,05	0,10 à 0,15	traces
C	traces		⩽0,02	0,1
Si	traces	0,05	⩽0,05	
S	traces	0,005	⩽0,005	

L'analyse des différents matériaux utilisés est donnée dans le tableau XII : il s'agit d'un nickel Mond de pureté 99,9 %, d'un nickel électrolytique de pureté 99,8 %, d'un nickel préparé par les établissements Gilby-Fodor (99 %) et enfin d'un nickel au manganèse de pureté 98 %. Naus avons pris la précaution de choisir des échantillons bien recristallisés pour avoir une structure stable au cours des recuits ultérieurs et des tailles de grains comprises entre 0,4 et 1 millimètre. L'intervalle de température étudié est comprise entre 910 et 1 150 °C.

Bien que la diffusion en volume obéisse ici à un mécanisme élémentaire d'échange entre atomes et positions lacunaires, nous avons jugé préférable d'éviter des températures inférieures à 910 °C qui correspond à la limite d'existence de la structure cubique à faces

centrées du fer et aussi de façon à nous placer dans des conditions identiques aux études précédentes.

Les résultats obtenus sont les suivants :

— A haute température, nous retrouvons bien le phénomène prédominant de diffusion en volume : la variation de la quantité $\log \left(\mu \, I_n - \frac{\partial I_n}{\partial x_n} \right)$ est bien linéaire en fonction de x^2_n (fig. 35).

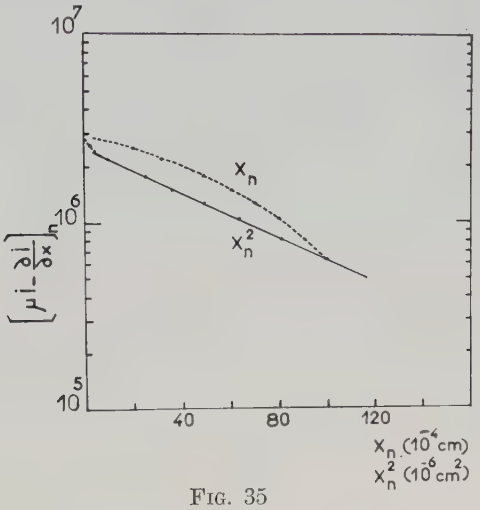


Fig. 35

Variation de la quantité $\mu \, I_n - \frac{\partial I_n}{\partial x_n}$ en fonction de x_n et x^2_n pour le nickel allié, traité à 1 100 °C pendant trois jours environ.

— Pour les basses températures, le tracé des courbes $I_n = f(x_n)$ permet ici aussi de distinguer sur un même échantillon la zone de diffusion en volume de la zone de diffusion intergranulaire (fig. 36) : nous retrouvons une première partie de courbe sensiblement linéaire qui correspond à la diffusion en volume. En effet, la représentation graphique de $\log \left(\mu \, I_n - \frac{\partial I_n}{\partial x_n} \right)$ en fonction de x^2_n est également linéaire jusqu'à x_v environ (fig. 37). Un peu au delà de x_v, les joints de grains commencent à apparaître en plus sombre sur un fond uniformément gris. C'est seulement aux plus grandes valeurs de x_n où seule existera la diffusion intergranulaire que l'autoradiographie montrera un réseau de joints de grains sur un fond blanc. Dans ce cas, et en raison d'un coefficient d'absorption élevé, l'expérience montre que :

$$\log I_n = f(x_n)$$

est linéaire pour la zone de diffusion intergranulaire comme pour l'autodiffusion du fer

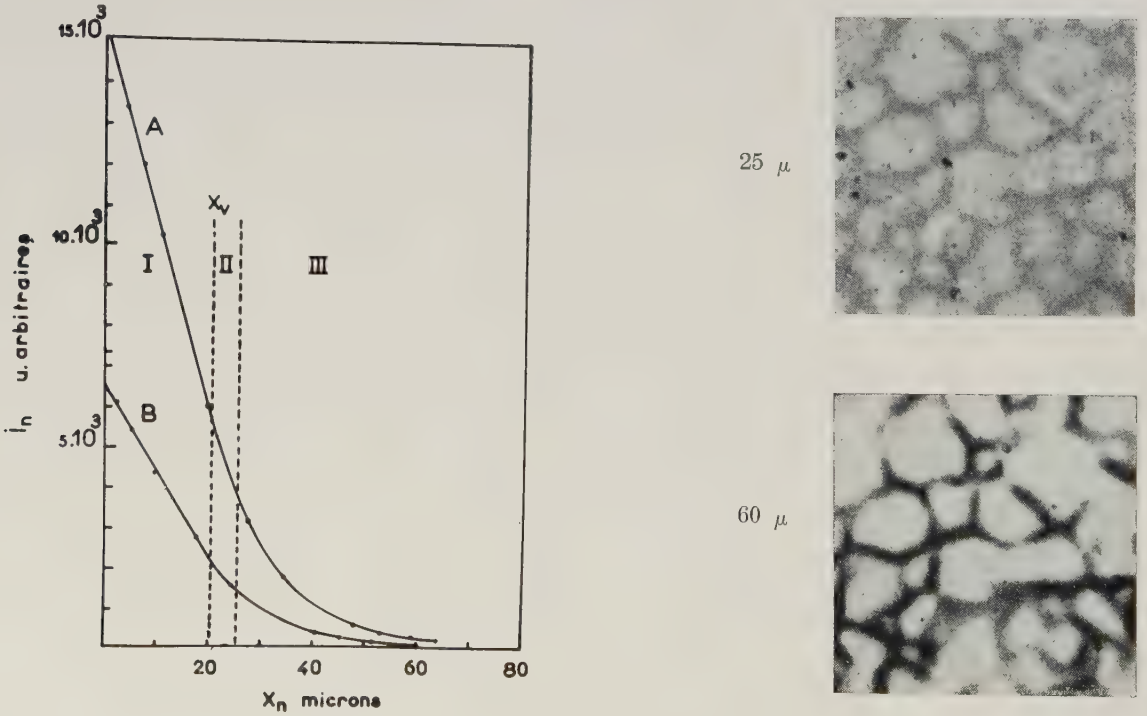


Fig. 36

Diffusion de ^{59}Fe dans Ni polycristallin : courbes donnant $I_n = f(x_n)$ pour deux échantillons A et B recuits neuf jours à 929 °C avec une activité initiale très différente : x_v est identique dans les deux cas.

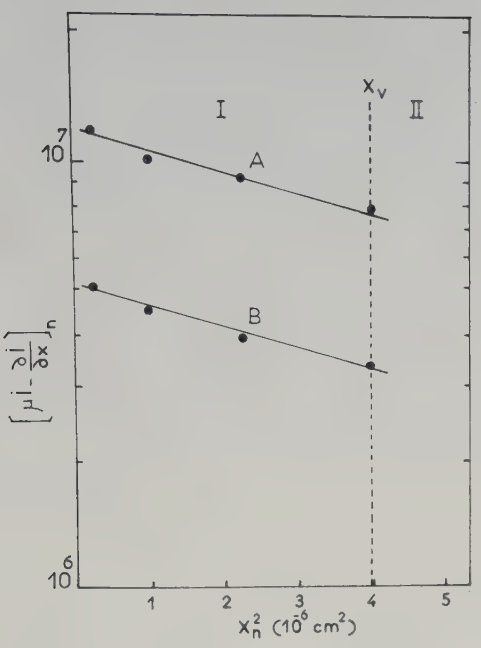


FIG. 37

Variation de $\log \left[\mu I_n - \frac{\partial I_n}{\partial x_n} \right]$ en fonction de x^2_n ($x_n < x_v$) pour les mêmes échantillons A et B.

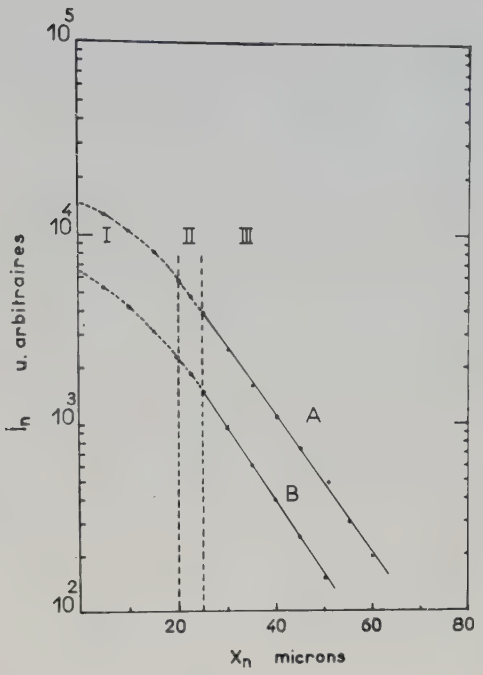


FIG. 38

Variation de $\log I_n$ en fonction de x_n pour les échantillons A et B dans la zone de diffusion aux joints de grains.

TABLEAU XIII

Variation du coefficient de diffusion en volume du fer dans le nickel en fonction de la température

NATURE du métal	T °C	1/T °K^{-1} (10^{-4})	TEMPS de diffusion (10^5 s)	D_v cm^2 s^{-1}
Ni Mond	929	8,32	7,74	$2{,}86 \cdot 10^{-12}$
	929	8,32	—	$2{,}90 \cdot 10^{-12}$
	1 023	7,71	4,31	$1{,}31 \cdot 10^{-11}$
	1 117	7,19	2,58	$1{,}01 \cdot 10^{-10}$
Ni électrolytique	970	8,04	6,04	$6{,}32 \cdot 10^{-12}$
	1 023	7,71	4,31	$1{,}45 \cdot 10^{-11}$
	1 112	7,22	3,25	$8{,}5 \cdot 10^{-11}$
	1 117	7,19	2,58	$1{,}06 \cdot 10^{-10}$
Ni AT	918	8,39	7,78	$2{,}1 \cdot 10^{-12}$
	942	8,23	7,76	$4{,}10 \cdot 10^{-12}$
	1 014	7,77	2,75	$1{,}54 \cdot 10^{-11}$
	1 120	7,17	2,63	$7{,}74 \cdot 10^{-11}$
Ni allié	909	8,46	5,08	$2{,}19 \cdot 10^{-12}$
	933	8,15	4,19	$5{,}4 \cdot 10^{-12}$
	976	8,00	4,26	$8{,}3 \cdot 10^{-12}$
	1 007	7,81	3,41	$1{,}45 \cdot 10^{-11}$
	1 050	7,55	1,39	$3{,}37 \cdot 10^{-11}$
	1 100	7,28	2,28	$7{,}9 \cdot 10^{-11}$

(fig. 38). Ceci revient à dire à nouveau que l'activité globale restante I_n est peu différente de l'activité spécifique A_n à la profondeur x_n. On retrouve donc bien ici aussi trois régions différentes suivant la profondeur :

— Une région de diffusion en volume prépondérante (I).

— Une zone de diffusion simultanée en volume et aux joints (II).

— Enfin, une région de diffusion intergranulaire prédominante (III).

D'après l'exemple de la figure 36, pour deux échantillons de nickel Mond (99,9 %) recuits neuf jours à 929 °C et *malgré une activité initiale très différente, l'écart* sur D_v est de 2 % seulement. L'ensemble des résultats pour la diffusion en volume sont groupés dans le tableau XIII. La représentation graphique de log $D_v = f(1/T)$ pour les différentes variétés de nickel permet de calculer l'énergie d'activation du phénomène (fig. 39). Il nous a semblé raisonnable de tracer pour l'ensemble des points expérimentaux une seule droite, compte tenu des faibles écarts qui existent dans les résultats entre les différentes puretés. L'énergie d'activation et le facteur de fréquence sont alors respectivement :

$$Q_v = 61.000 \text{ cal/at. g.}$$

$$D_{ov} = 0{,}8 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

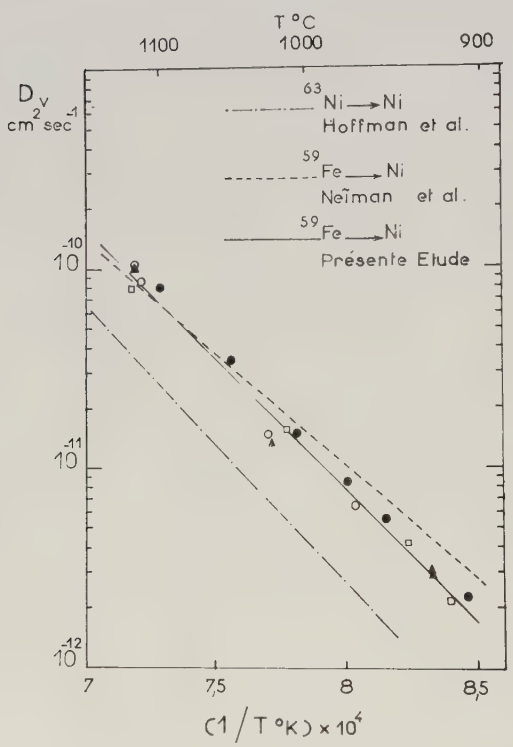


FIG. 39

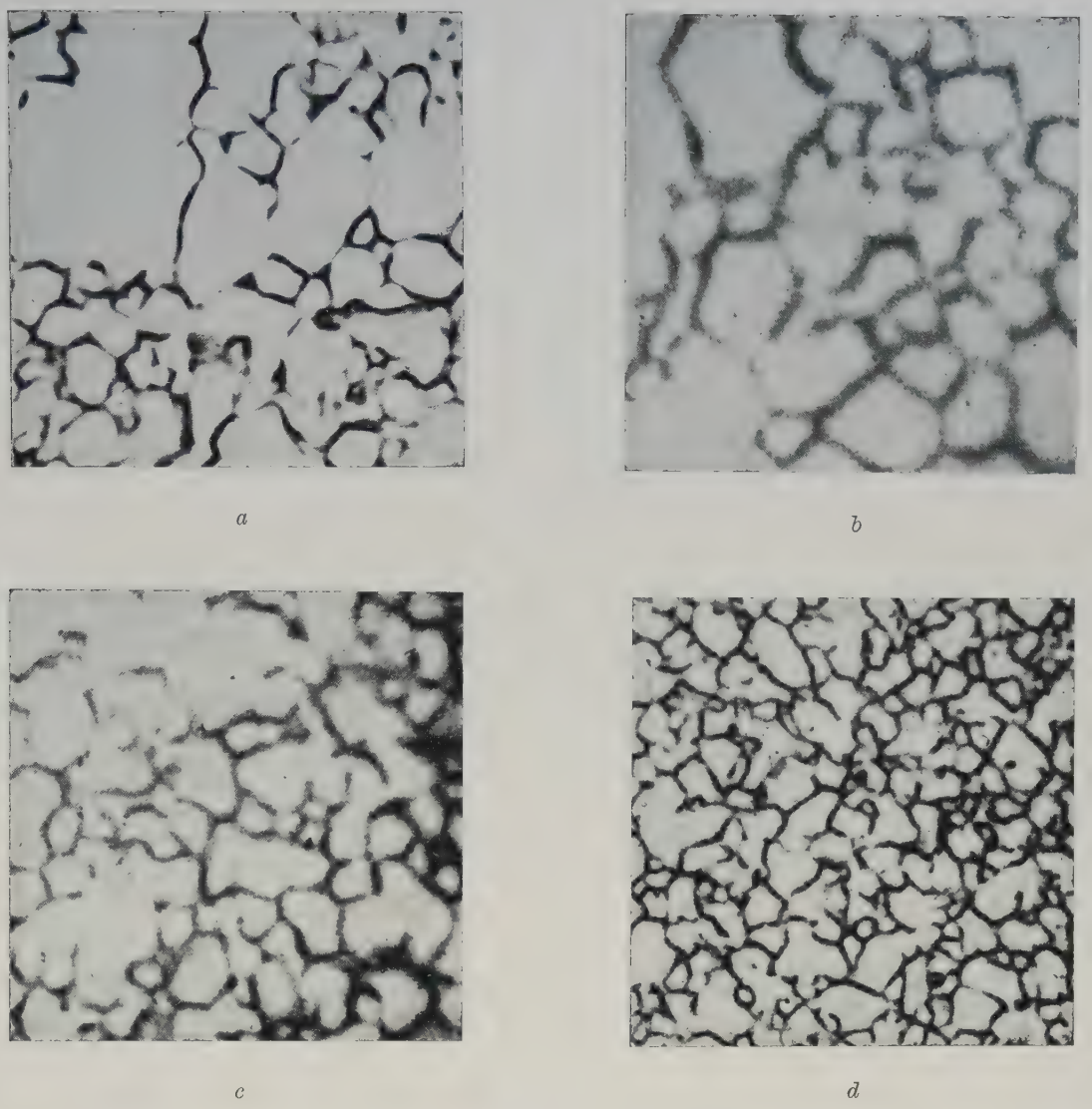
Variation du coefficient d'hétérodiffusion en volume du fer dans différents nickels en fonction de 1/T :

———— Présente étude.
— · — · — Hoffman, Pikus et W.
- - - - - - - Neiman, Shinyaev et Dzantiev.
▲ Ni Mond 99,9 %.
○ Ni électrolytiue 99,8 %.
□ Ni AT 99 %.
● Ni-Mn 98 %.

Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux trouvés par d'autres auteurs pour l'autodiffusion en volume du nickel, ainsi qu'aux mesures effectuées par Neiman, Shinaev et Dzantiev qui ont appliqué la méthode de Kryukov et Jhoukhovitsky au problème de la diffusion du fer dans le nickel [37].

1) Hoffman, Pikus et Ward ont utilisé la méthode de Gruzin pour étudier la diffusion du ^{63}Ni dans le nickel inerte, en prenant la précaution d'opérer sur des tailles de grains supérieures à 100-200 microns. L'énergie d'activation trouvée par ces auteurs est de 66.800 cal/at. g et D_{ov} est égal à 1,27 cm^2 s^{-1} dans le domaine de température compris entre 1 250 °C et 878 °C. Par comparaison, et pour le même intervalle étudié, nos résultats donnent des valeurs de D_v environ 3 fois supérieures à celles des coefficients d'autodiffusion du nickel. On ne peut donc pas dire que le phénomène de diffusion en volume du fer dans le nickel est assimilable à un phénomène d'autodiffusion malgré les caractères structuraux très voisins de ces deux éléments. Nous remarquons enfin que les valeurs trouvées ici pour D_v sont environ dix fois plus élevées que les valeurs correspondantes pour l'autodiffusion du fer en phase γ dans le même domaine de températures. Ce comportement très différent du nickel vis-à-vis de la cinétique de diffusion du fer radioactif présentera toute son importance dans l'étude quantitative de la diffusion intergranulaire.

2) Si nous comparons nos résultats à ceux de Neimann et de ses collaborateurs nous voyons que, pour des températures comprises entre 1 120 et 1 050 °C, les résultats de ces auteurs sont identiques à ceux que nous avons obtenus par la méthode de Gruzin. Au contraire, pour les plus basses températures, les valeurs de D_v mesurées par Neimann et ses collaborateurs sont toujours plus fortes : ceci est probablement dû à une influence des joints de grains que l'on peut difficilement éviter par la méthode de Kryukov et Jhoukhovitsky.



a *b*

c *d*

FIG. 40

Autoradiographies montrant la diffusion préférentielle du ^{59}Fe dans les joints de grains du nickel :

a Ni Mond, traité à 929 °C, $x_n = 65$ microns.
b Ni électrolytique, traité à 970 °C, $x_n = 50$ microns.
c Ni AT, traité à 918 °C, $x_n = 50$ microns.
d Ni commercial, traité à 953 °C, $x_n = 50$ microns.

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons cherché à définir quantitativement la diffusion intergranulaire du fer dans le nickel dans le domaine de températures compris entre 910 et 1 020 °C. La linéarité des courbes terminales obtenues par comptage laisse supposer, à priori, qu'il est possible d'appliquer la théorie de Fisher. Par cette méthode, nous voyons dans le tableau XIV que la valeur du rapport $\frac{D_j}{D_v}$ est sensiblement égal à 10^3 en prenant $5 \cdot 10^{-8}$ cm pour largeur statistique moyenne des joints de grains. Ce rapport est trop faible pour pouvoir appliquer les approximations de Fisher et ceci est d'ailleurs confirmé par les autoradiographies montrant un « élargissement » important des joints dû à la diffusion en volume latérale (fig. 40). De plus, l'énergie d'activation trouvée égale à 52.000 cal/at.g semble élevée par rapport à l'énergie d'activation en volume (fig. 41). La méthode est cependant suffisamment sensible pour mettre en évidence un écart notable entre les valeurs de $D_j \cdot \delta$ pour le nickel 99,9 % et 99,8 %, d'une part, et 99 % et 98 %, d'autre part.

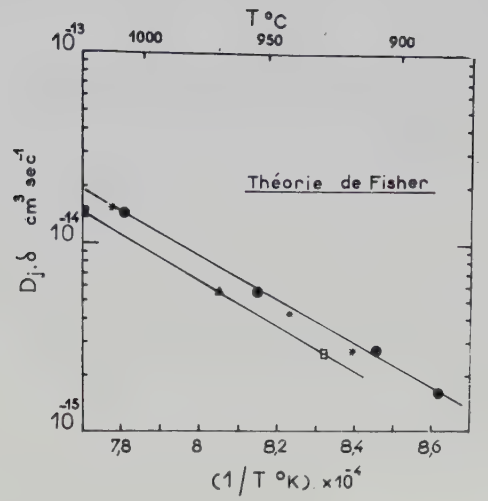


FIG. 41

Variation de $D_j\delta$ en fonction de $\frac{1}{T}$ suivant la pureté du nickel (théorie de Fisher)

- ▲ Ni Mond 99,9 %.
- □ Ni électrolytique 99,8 %.
- * Ni AT 99 %.
- ● Ni Mn 98 %.

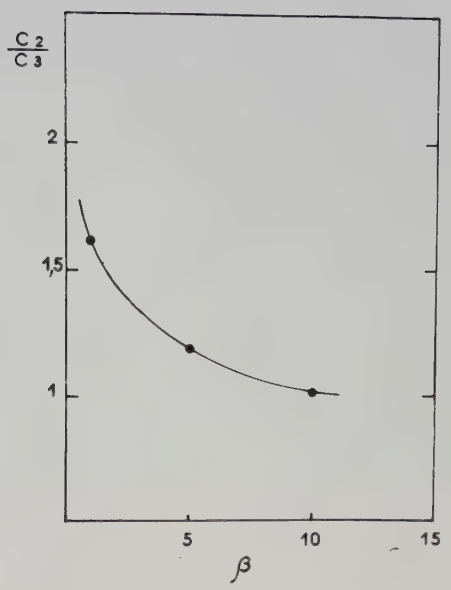


FIG. 42

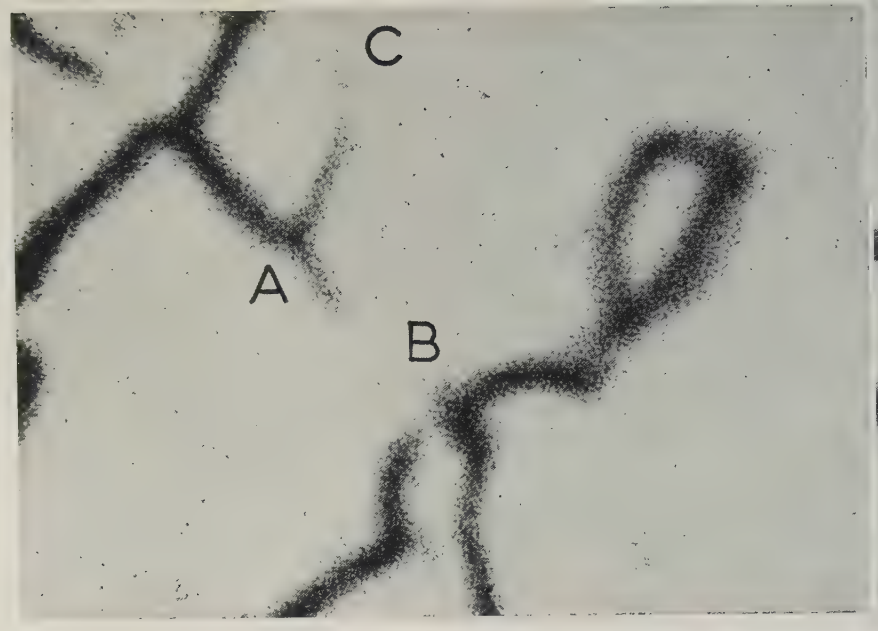
Variation de la courbe théorique $\frac{C\,\eta_1}{C\,\eta_2} = f(\beta)$ pour $\eta_1 = 2$ et $\eta_2 = 3$

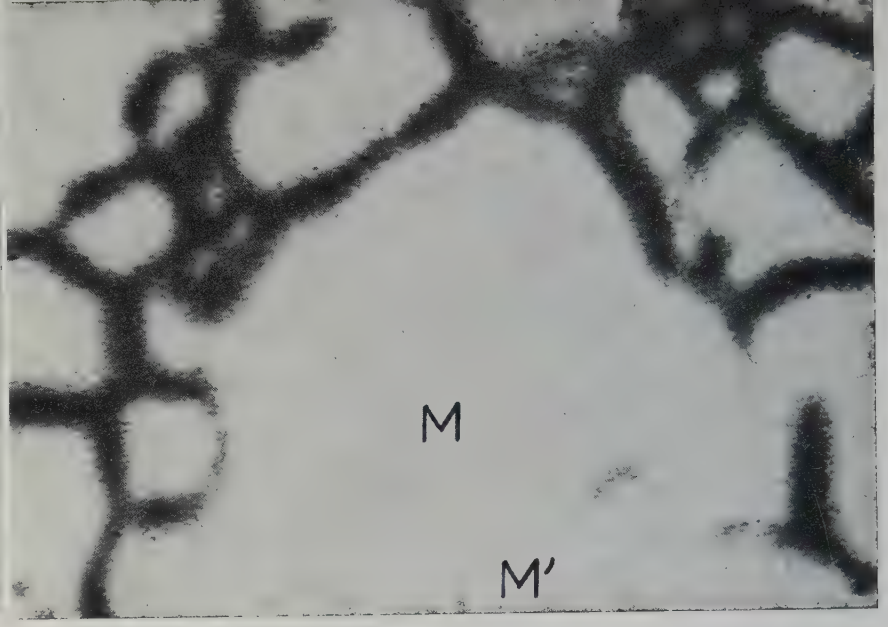
TABLEAU XIV

Variation des coefficients de diffusion intergranulaire du fer dans le nickel en fonction de la température

(Méthode de Fisher)

NATURE du métal	T °C	1/T °K (10^{-4})	t (s)	ZONE de diffusion inter-granulaire étudiée	$D_j\delta$ cm³ s⁻¹	$\frac{D_j}{D_v}$
Ni Mond	929	8,32	$7{,}74 \cdot 10^5$	35	$2{,}61 \cdot 10^{-15}$	$9{,}1 \cdot 10^2$
	929	8,32	7,74 —	35	$2{,}54 \cdot 10^{-15}$	$8{,}75 \cdot 10^2$
	1 023	7,71	4,31 —	25	$1{,}50 \cdot 10^{-14}$	$1{,}14 \cdot 10^3$
Ni électro-lytique	970	8,04	6,04 —	20	$5{,}64 \cdot 10^{-15}$	$8{,}9 \cdot 10^2$
	1 023	7,71	4,31 —	25	$1{,}48 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^3$
Ni AT	918	8,39	7,78 —	20	$2{,}68 \cdot 10^{-15}$	$1{,}3 \cdot 10^3$
	942	8,23	7,76 —	35	$4{,}33 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^3$
	1 014	7,77	2,75 —	20	$1{,}59 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^3$
Ni allié	909	8,46	5,08 —	20	$2{,}71 \cdot 10^{-15}$	$1{,}2 \cdot 10^3$
	953	8,15	4,19 —	20	$5{,}46 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^3$
	1 007	7,81	3,41 —	40	$1{,}42 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^3$





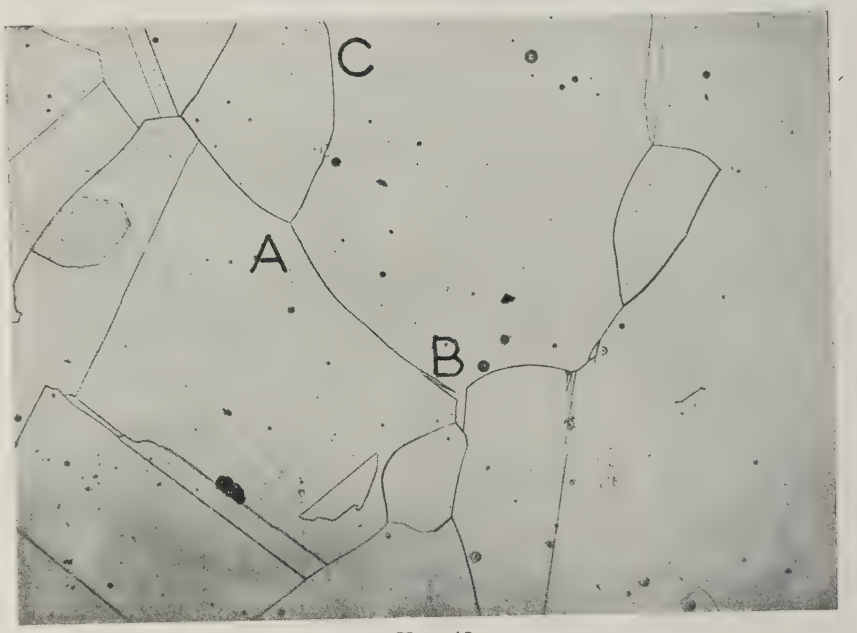


FIG. 43

Autoradiographie d'un échantillon de nickel Mond montrant le comportement différent des joints vis-à-vis de la diffusion de ^{59}Fe et micrographie de la même surface.

T = 929 °C. x_n = 65 microns.

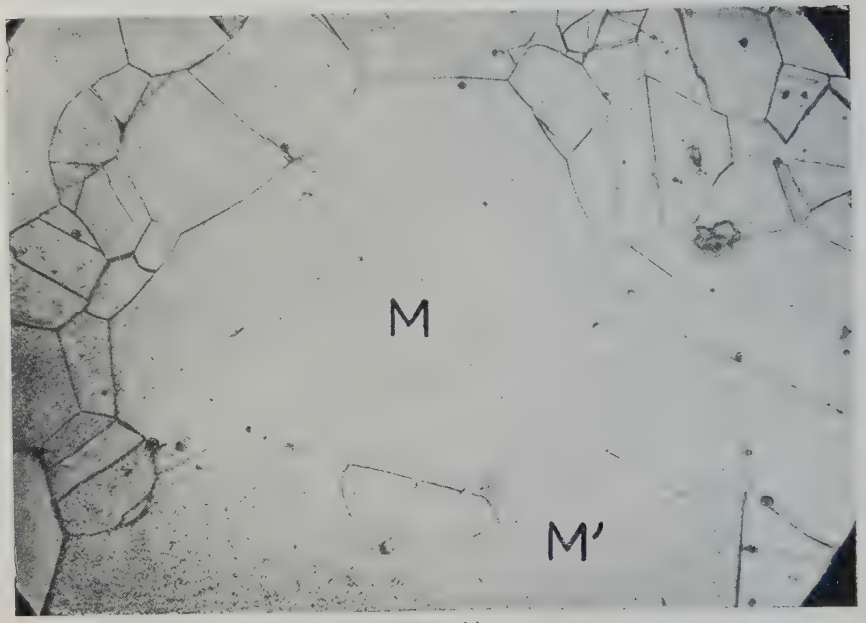


FIG. 44

Autoradiographie et micrographie comparative montrant l'absence de diffusion dans les plans cohérents de macle.

(Ni Mond. T = 929 °C).

Nous avons donc essayé d'appliquer la théorie de Whipple en calculant le rapport des activités correspondant à $\eta_1 = 3$ et $\eta_2 = 5$ et aussi pour $\eta_1 = 2$ et $\eta_2 = 3$ quand la diffusion intergranulaire intéresse des régions trop proches de la surface. La courbe théorique $\frac{C_2}{C_3} = f(\beta)$ est donnée par la figure 42. On obtient ainsi des valeurs de β voisines de 1 pour les plus basses températures (Ni AT traité à 918 °C et 942 °C, ainsi que le Ni allié 98 % à 909 °C). Mais au voisinage de 1 000 °C, il n'est plus possible de mesurer avec précision le paramètre β (tableau XV). En admettant que la précision des mesures soit correcte pour $\beta \geqslant 1$, on peut alors se demander quelle est la valeur minimum du rapport $\frac{D_j}{D_v}$ qui permet dans ces conditions l'application de la théorie de Whipple. Un calcul simple montre que si l'on prend $t = 10^5$ s, $D_v = 10^{-11}$ cm^2 s^{-1} on doit avoir $\frac{D_j}{D_v} \geqslant 4 \cdot 10^4$.

Ceci explique pourquoi il n'est même plus possible ici d'appliquer la théorie de Whipple *dans le domaine de températures que nous avons choisi* en raison de l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion en volume qui nous conduisent à prendre des valeurs de η très petites pour calculer $D_j \cdot \delta$.

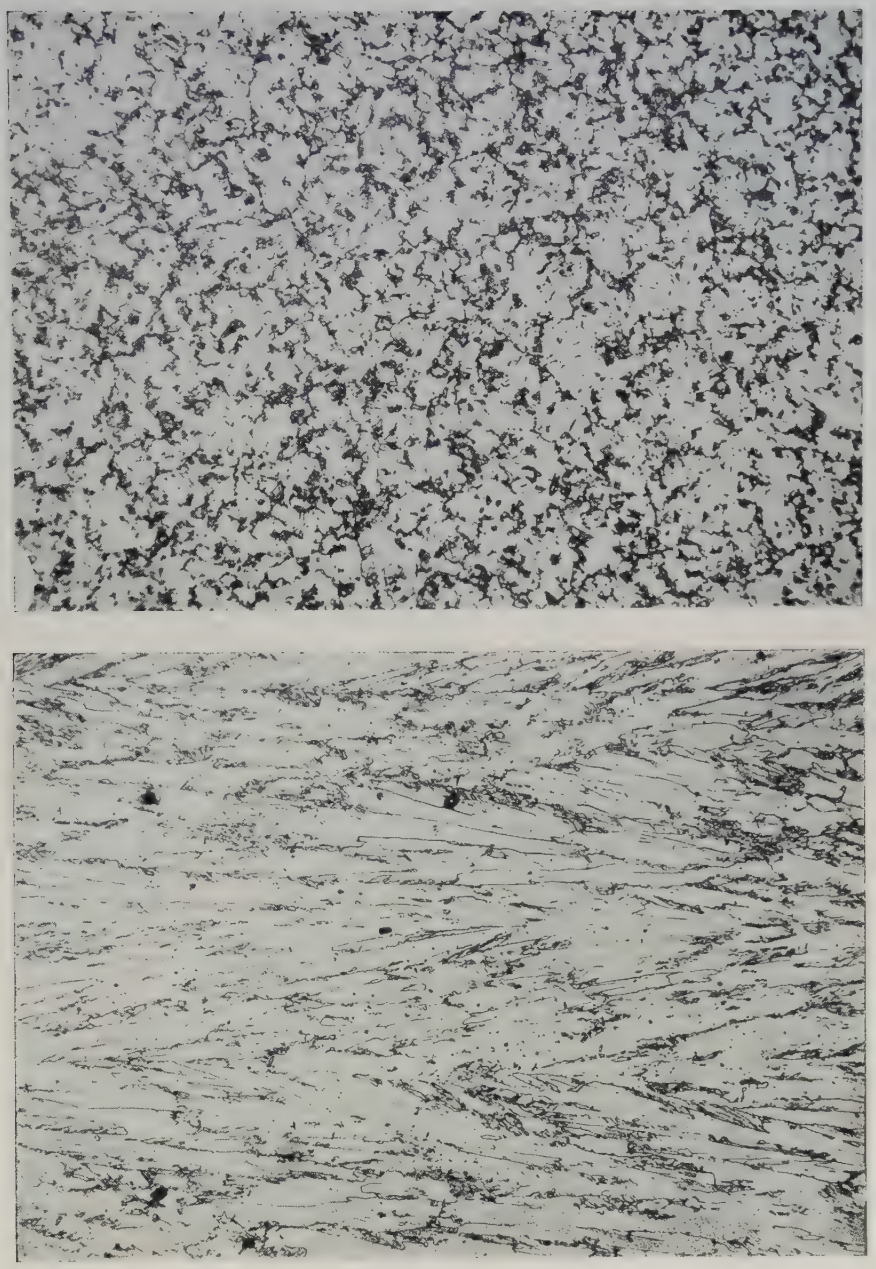
Au contraire, l'autodiffusion intergranulaire du fer en phase γ permettait de se placer dans des conditions correctes de calcul en choisissant $\eta_1 = 6$ et $\eta_2 = 10$ *et malgré des durées de diffusion comparables*, puisque le coefficient d'autodiffusion en volume était environ dix fois plus petit que celui correspondant à la diffusion en volume du fer dans le nickel. Dans ce dernier cas, pour obtenir une valeur de $\sqrt{D_v t}$ semblable à celle de l'autodiffusion du fer γ, il faudrait réduire le temps de diffusion dans le même rapport de 10. Or, ceci est impossible *si l'on veut étudier simultanément sur un même échantillon les mécanismes de diffusion en volume et de diffusion aux joints de grains*. Il s'ensuit que, pour des durées de diffusion comparables et pour une même profondeur, on obtient ici une valeur petite de la variable réduite η.

Tableau XV

Calcul du coefficient β par la méthode de Whipple pour la diffusion intergranulaire du fer dans le nickel

Nature du métal	T °C	C_{η_1}/C_{η_2}	β
Ni Mond	929	$C_2/C_3 = 3{,}46$	$\ll 1$
	1 023	— $= 5{,}33$	$\ll 1$
Ni électrolytique	970	— $= 5$	$\ll 1$
	1 023	— $= 5{,}3$	$\ll 1$
Ni AT	918	$C_3/C_5 = 7{,}15$	1,3
	942	— $= 5{,}83$	1,6
	1 014	$C_2/C_3 = 4{,}74$	$\ll 1$
Ni-Mn	909	$C_3/C_5 = 5{,}1$	1,9
	953	$C_2/C_3 = 3{,}66$	$\ll 1$
	1 007	— $= 4{,}82$	$\ll 1$

Malgré l'impossibilité de mesurer avec précision les coefficients de diffusion intergranulaire, il est cependant intéressant de relier le caractère cristallographique des joints de grains à l'observation qualitative de la diffusion intergranulaire. En effet, dans la figure 43 nous pouvons souligner le comportement d'un même joint AB suivant l'orientation qu'il prend vis-à-vis des cristaux qu'il sépare. On observe sur l'autoradiographie une trace du joint AB au voisinage de A alors qu'en se rapprochant du point B le noircissement de l'image autoradiographique devient nul. La même observation peut être faite pour le joint AC. Ce phénomène est dû aux deux paramètres cristallographiques qui définissent la position du joint par rapport aux cristaux contigus, puisque les joints AB et AC prennent une courbure progressive en allant de A à B et de A à C. L'orientation de ces joints par rapport aux deux cristaux voisins devient de moins en moins quelconque au voisinage des points B et C et il est possible que la largeur de ces joints, qui était assez grande au voisinage de A, soit presque nulle aux deux extrémités B et C. En dehors de ce caractère structural des joints quelconques à grande désorientation qu'il est rarement possible d'assimiler à une surface plane parallèle à un plan cristallographique simple, il est intéressant de souligner le cas particulier des macles dont les joints ont des caractéristiques géométriques mieux définies. On sait que les plans de macle sont des plans sans distorsion, du moins pour les métaux cubiques, qui ne subissent aucune contrainte au cours du maclage : ils correspondent à un accolement des deux parties de la macle suivant des plans cristallographiques de mêmes indices, tels que le plan (111) pour les métaux cubiques à faces centrées ou bien (112) pour les métaux cubiques centrés. La trace du plan de macle (plan « miroir » ou plan de « composition ») sur la surface du métal, constitue *le joint cohérent*. Un joint



a) Aspect des globules parallèlement à la cathode de base;

b) Aspect des globules suivant une direction perpendiculaire.

FIG. 45 G = 75

Etat initial du nickel obtenu par voie électrolytique

cohérent, sans « épaisseur », dont l'énergie est minimale, restera insensible à la diffusion. C'est bien ce que révèle l'autoradiographie de la figure 44 pour les deux plans de macle M et M'.

3. — DIFFUSION DU FER DANS LE NICKEL POREUX

Malgré l'absence d'une transformation allotropique qui permettait pour le fer de stabiliser l'évolution du frittage et de la structure au cours des traitements thermiques de diffusion, il est néanmoins possible de comparer le comportement du nickel rendu poreux aux résultats obtenus précédemment sur le nickel compact dans le but de vérifier l'influence de l'interaction des pores et des joints de grains sur la mesure des coefficients de diffusion.

Rappelons que la validité de ces expériences ne peut se justifier que si les lois de la diffusion en volume et de la diffusion intergranulaire sont toujours satisfaites malgré la pré

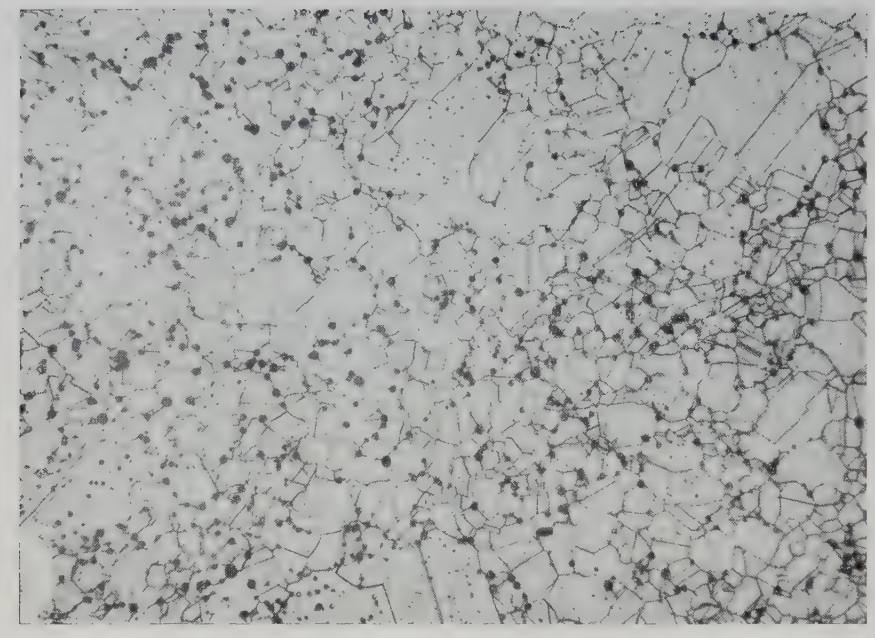


FIG. 46 G = 75.

Nickel électrolytique brut recuit quinze heures sous vide à 950 °C. Mise en évidence de nombreux pores, généralement répartis sur les joints de grains.

FIG. 47 G = 150.

Micrographie du nickel fritté obtenu à partir d'une poudre de pureté 99 % (taille des grains de la poudre : 10 microns), comprimée sous la pression de 3 T/cm², puis traitée sous hydrogène pendant vingt-quatre heures à 950 °C (polissage à l'alumine).

sence des pores et en accord avec l'observation autoradiographique. De plus, il est nécessaire de choisir une taille initiale de grains au moins égale à 100 microns et d'observer après le traitement thermique l'élimination d'une partie des pores.

Notre choix s'est porté ainsi sur deux types de structure au départ très différentes :

1) Du nickel électrolytique de pureté 99,8 % se présentant sous forme de cathodes brutes d'électrolyse à structure plus ou moins compacte comme le montre la figure 45. Un traitement thermique de 15 heures à 950 °C sous vide provoque une recristallisation du métal avec une taille de grains comprise entre 100 et 300 microns (fig. 46). Il subsiste après ce recuit un grand nombre de pores essentiellement répartis à l'aplomb des joints de grains. Si ce traitement est suivi d'un laminage de 40 %, puis d'un recuit de 45 heures à 1 300 °C, l'élimination des pores est complète. C'est essentiellement l'écrouissage mécanique intermédiaire qui permet la compacification du métal, car, si l'on effectue d'autres recuits sans passer par un laminage, le métal reste encore très poreux, tandis que la taille de certains grains a augmenté. La stabilité relative de cette structure poreuse, s'il y a seulement des traitements thermiques compris entre 910 et 1 050 °C, a été mise à profit pour connaître l'influence des pores sur les constantes de diffusion.

2) Un nickel fritté préparé à partir d'une poudre de nickel de pureté 99 %, dont le tableau XVI donne l'analyse, compacifiée sous la pression de 3 T/cm², puis recuite sous hydrogène 24 heures à 950 °C. Les courbes de retrait enregistrées sur un dilatomètre en condition isotherme montrent que l'évolution devient très faible au-dessus de 24 heures. Les micrographies présentent un nombre plus élevé de pores que dans le premier cas et uniformément répartis dans les grains (fig. 47), dont les dimensions varient entre 80 et 100 microns.

En utilisant les mêmes techniques expérimentales la mesure des coefficients de diffusion en volume a porté dans les deux cas sur un intervalle de températures compris entre 910 et 1 120 °C (tableau XVII). La représentation

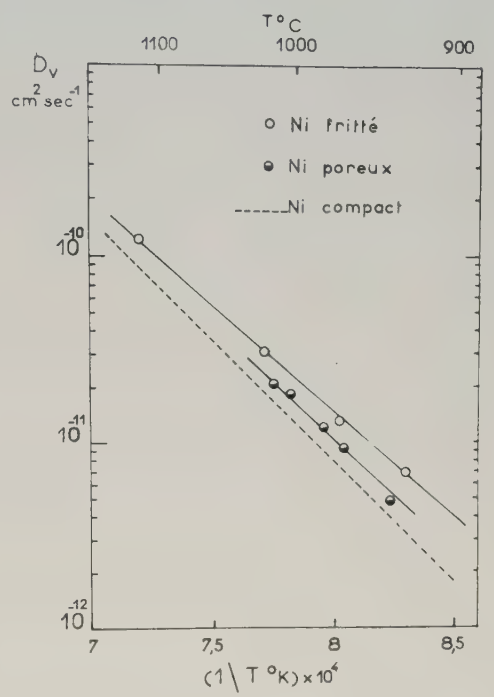


Fig. 48

Variation de D_v en fonction de 1/T pour le Ni électrolytique poreux et le Ni fritté.

graphique de log $D_v = f(1/T)$ montre que les coefficients de diffusion en volume apparents ont augmenté par rapport à ceux obtenus sur le métal compact surtout dans le cas du nickel fritté pour lequel l'énergie d'activation moyenne est ramenée à la valeur de 52.000 cal/at. g (fig. 48). Les autoradiographies correspondant aux régions les plus éloignées du dépôt confirment l'existence du mécamisme de diffusion aux joints de grains aussi bien pour le nickel électrolytique poreux que pour le nickel fritté

Tableau XVI

Analyse de la poudre de Ni comprimée sous la pression de 3 T/cm² puis frittée 24 heures à 950 °C

Ni	O_2	C	S	Fe	Cu
99	0,5 %	0,1	0,005	0,1	0,05

Tableau XVII

Variation des coefficients de diffusion en volume du fer dans le Ni poreux et fritté

Nature du métal	T °C	1/T °K (10^{-4})	t (s)	D_v $cm^2\ s^{-1}$
Ni électrolytique poreux	923	8,36	$6,58 . 10^5$	non mesurable
99,8 %	941	8,23	7,6 —	$4,72 . 10^{-12}$
	970	8,04	6,04 —	$9,4 . 10^{-12}$
	982	7,96	5,1 —	$1,23 . 10^{-11}$
	1 005	7,82	4 —	$1,84 . 10^{-11}$
	1 016	7,75	3,36 —	$2,07 . 10^{-11}$
Ni fritté	932	8,29	7,16 —	$7,06 . 10^{-12}$
99 %	973	8,02	5,96 —	$1,31 . 10^{-11}$
	1 023	7,71	4,31 —	$3,08 . 10^{-11}$
	1 117	7,19	1,71 —	$1,23 . 10^{-10}$

Tableau XVIII

Variation des coefficients de diffusion intergranulaire du fer dans le nickel poreux par la méthode de Whipple

Nature du métal	T °C	1/T °K (10^{-4})	t (s) (10^5)	C_{η_1}/C_{η_2}	Zone diffusion de inter-granulaire étudiée	β	$D_j\delta$
Ni 99,8 %	923	8,36	6,58	$C_3/C_5 = 6$	40	1,55	$1 . 10^{-14}$
poreux	941	8,23	7,6	— = 7,5	40	1,25	$1,55 . 10^{-14}$
	970	8,04	6,04	— = 9,2	40	1,1	$2,7 . 10^{-14}$
	982	7,96	5,1	— = 10	30	1	$3,2 . 10^{-14}$
Ni fritté	932	8,29	7,16	— = 3,14	30	3,5	$3 . 10^{-14}$
99 %	973	8,02	5,96	— = 4,42	40	2,25	$6,4 . 10^{-14}$
	1 023	7,71	4,31	— = 7,33	—	1,3	$1,53 . 10^{-13}$

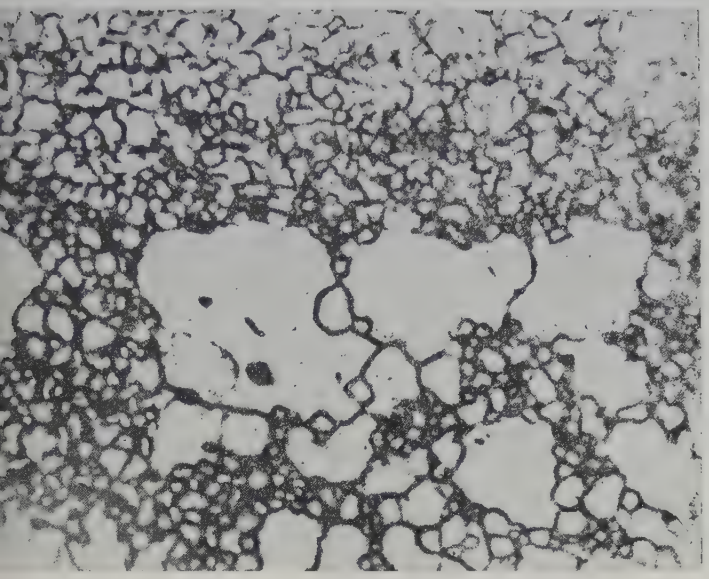


FIG. 49 G = 20.

Autoradiographie du Ni électrolytique poreux traité à 941 °C, réalisée sur une émulsion détachable Kodak AR 50 x_n = 80 microns.

(fig. 49 et 50). L'étendue de ces zones a permis de calculer $\frac{C\eta_1}{C\eta_2}$ pour $\eta_1 = 3$ et $\eta_2 = 5$ en prenant pour D_v les valeurs obtenues sur le métal compact (tableau XVIII). On constate que l'on a ici dans tous les cas $\beta \geqslant 1$. Il est possible alors de calculer $D_j\delta$ avec une assez bonne précision. La représentation graphique de log $D_j\delta = f(1/T)$ montre que les coefficients de diffusion intergranulaire sont environ deux fois plus importants pour le nickel fritté que pour le nickel poreux (fig. 51). Les micrographies confirment dans les deux cas une évolution structurale assez importante, correspondant à une augmentation de la taille des grains et à un nombre de pores plus faible que dans l'état de référence (fig. 52 et 53). La comparaison des résultats obtenus pour le nickel électrolytique poreux, à faible densité de pores, le nickel fritté, à grande densité de pores et le nickel compact montre alors que les différentes énergies d'activation sont identiques et que c'est essentiellement le terme $D_{oj} \cdot \delta$ qui est augmenté pour une teneur croissante en pores. Ceci revient à dire que l'élimination des pores par les joints de grains augmente l'imperfection de ces derniers et, par suite, accélère le phénomène de diffusion.

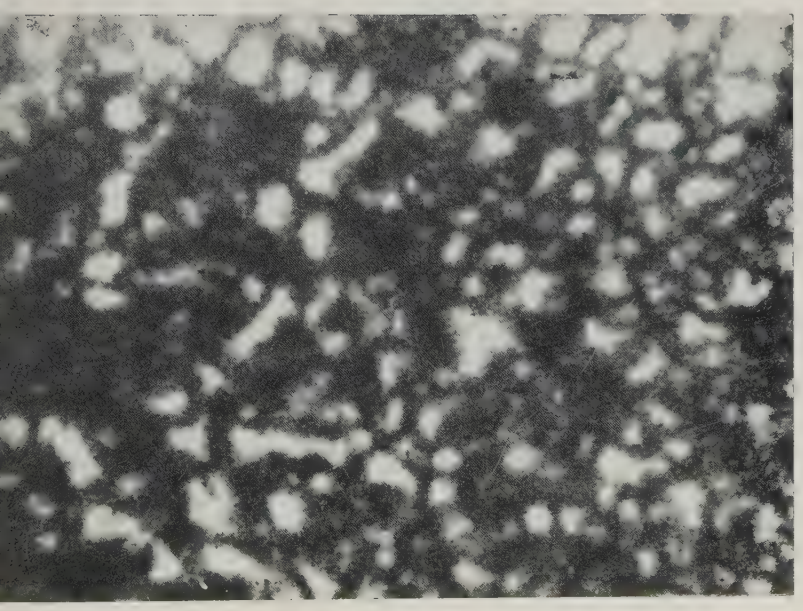


FIG. 50

Autoradiographie du nickel fritté traité à 932 °C x_n = 70 microns.

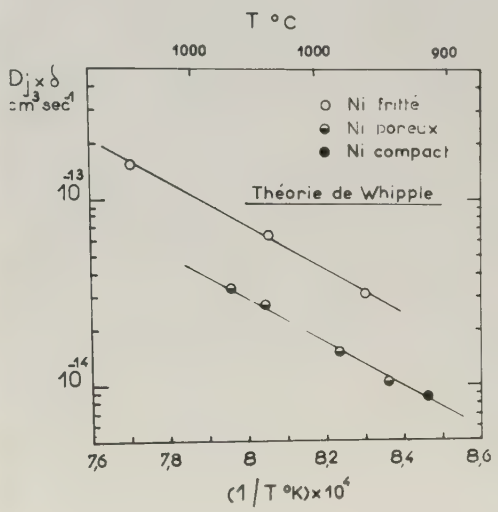


FIG. 51

Variation de $D_j\delta$ en fonction de 1/T pour le nickel poreux et le nickel fritté (théorie de Whipple).

FIG. 52 G = 75.

Micrographie du nickel électrolytique poreux après un traitement de diffusion de sept jours à 932 °C (polissage électrolytique).

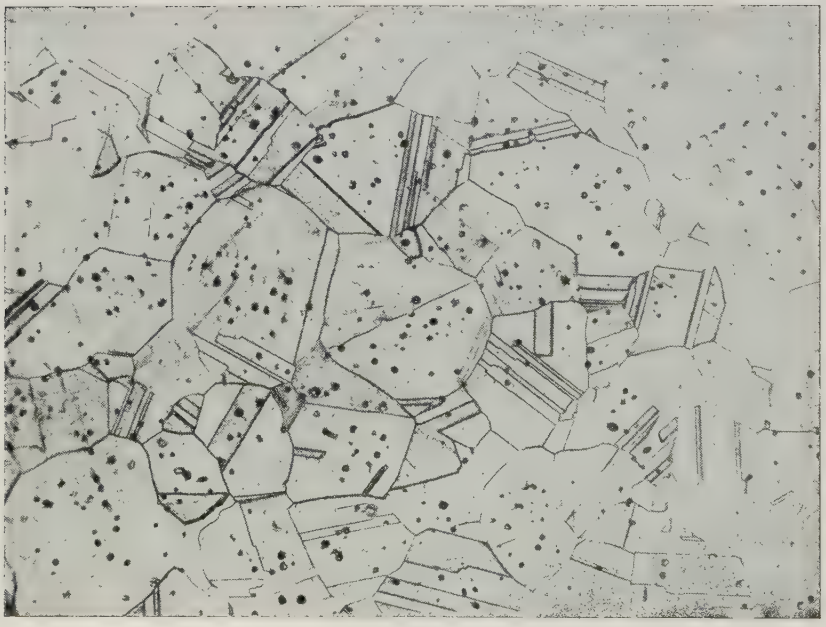


FIG. 53 G = 150.

Micrographie du nickel fritté après un traitement de diffusion de deux jours à 1 117 °C (polissage à l'alumine).

4. — CONCLUSIONS

Les différents résultats que nous avons obtenus pour la diffusion en volume et aux joints de grains du fer dans le nickel compact et poreux méritent d'être discutés comparativement à l'autodiffusion du fer en phase γ : En effet, la valeur d'un coefficient de diffusion en volume environ dix fois plus élevée que pour le fer, nous place devant un cas limite pour l'étude quantitative de la diffusion intergranulaire. Nous avons vu que si $\sqrt{D_v t}$ était trop grand (de l'ordre de 10^{-3}) il n'était plus possible d'atteindre des zones de diffusion assez éloignées du dépôt pour pouvoir exploiter la courbe théorique $\frac{C_6}{C_{10}} = f(\beta)$. On doit, dans ce cas, choisir des valeurs de η plus faibles, mais la précision des mesures devient très mauvaise autour de $\beta = 1$. La méthode est encore assez sensible cependant pour relier semi-quantitativement l'influence des impuretés à la diffusion intergranulaire.

Enfin, la présence de pores d'origines aussi différentes que ceux existant dans le nickel électrolytique ou bien ceux obtenus par frittage d'une poudre conduit à des mesures de coefficients de diffusion intergranulaire beaucoup plus élevés qu'avec le métal compact. il en est de même pour la diffusion en volume pour laquelle on peut penser que les pores, comme pour l'autodiffusion du fer, jouent le rôle de « courts-circuits » au cours de la progression du front de diffusion à partir du dépôt initial.

CINQUIEME PARTIE

Application des radiotraceurs à l'étude de l'interface alpha/gamma du fer

I. — INTRODUCTION

Nous avons étudié dans les chapitres précédents l'aspect quantitatif de l'autodiffusion du fer γ, en particulier aux très basses températures du domaine d'existence de cette phase. Il nous a paru intéressant d'exploiter ces résultats pour aborder, toujours par la technique des radiotraceurs l'étude de la transformation allotropique du fer $\alpha \rightleftharpoons \gamma$. D'autres moyens d'investigation ont déjà apporté à ce problème des résultats significatifs. Nous nous proposerons soit d'étudier l'interface α/γ qui fera l'objet de ce chapitre, soit d'établir le mécanisme fondamental de la transformation. Ainsi, la dilatométrie et l'étude de la transformation sous gradient thermique sont des techniques qui s'adaptent facilement à des conditions de chauffe et de refroidissement très variées et qui permettent d'imposer des cinétiques de transformation, soit très lentes, soit au contraire très rapides. C'est de cette façon que Lehr montra que la transformation α/γ correspondait bien à un mécanisme par germination et croissance et qu'il était possible de faire croître des germes α à partir d'une matrice γ polycristalline [38]. Par passage lent du point de transformation, on peut obtenir ainsi de très gros grains α, allongés dans le sens du gradient et polygonisés par suite des contraintes dues à la variation de volume qui accompagne le changement de phase.

Donzé a confirmé également ce mécanisme en montrant qu'il était possible de régénérer dans leurs orientations primitives des cristaux uniques de fer α au cours d'un cycle $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$, en prenant soin de ne pas dépasser de plus de quelques degrés la température de fin de transformation, ceci dans le cas du fer d'origine électrolytique contenant des traces d'azote (< 20 p.p.m.) ou de carbone (50 p.p.m.). En prenant donc certaines précautions, la régénération d'un monocristal α, malgré le passage du point de transformation, pourrait résulter de la conservation dans la phase γ de vestiges de la phase α dans la mesure où le métal contient certaines impuretés, puisqu'il est impossible d'observer ce phénomène si l'on opère sur du fer très pur préparé au laboratoire de Vitry par Chaudron et Talbot [39].

Une autre technique intéressante est aussi l'observation directe de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ sur des échantillons placés directement sur la platine chauffante d'un microscope. L'attaque thermique provoquée à la surface du métal permet d'identifier le contour des grains et de suivre l'évolution de la structure. De Jong a observé de cette façon la croissance de la phase γ au cours de chauffages permettant d'obtenir des gradients de 30 °C par centimètre [40]. Observant des sous-joints α accolés à l'interface, cet auteur a déterminé ainsi une valeur particulière * de l'énergie interfaciale $E_{\alpha/\gamma}$. En 1937, Burgers et Ploos Van Amstel avaient déjà observé au microscope électronique la transformation du fer pur et en particulier l'existence de points de rebroussement sur la zone de transition limitant les deux phases à l'aplomb des joints de grains γ formés aux dépens des grains α primitifs [41].

Il nous a donc paru intéressant d'aborder ces différents problèmes par la technique des traceurs radioactifs appliqués assez peu jusqu'ici à des problèmes structuraux et en particulier aux transformations allotropiques.

Nous avons vu dans la première partie de notre étude qu'il était facile de détecter la diffusion intergranulaire en phase γ si l'on prenait la précaution de faire des recuits isothermes assez près du point de transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$. D'autre part, à partir de nos résultats et de ceux de différents auteurs [9, 19, 20, 42] (fig. 11) on constate qu'il existe une chute brusque du coefficient d'autodiffusion en volume au passage du point de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ de telle sorte que l'on a :

$$\frac{D_{v\alpha}}{D_{v\gamma}} \simeq 10^2 \text{ à } 906 \text{ °C.}$$

Aux plus hautes températures du domaine α il y a prédominance de la diffusion en volume et celle-ci doit se manifester sur les autoradiographies par un noircissement uniforme sur presque toute la zone de diffusion. Au contraire, aux basses températures du domaine γ, nous avons montré qu'il y avait coexistence de la diffusion en volume et aux joints de grains de sorte qu'il est possible de révéler les joints de grains par autoradiographie après sectionnement de l'échantillon au delà du front de diffusion en volume. En raison de cette différence de comportement entre les deux phases α et γ du fer, que l'on peut attribuer pour une grande part à la différence de compacité des deux réseaux cristallins [43], et en choisissant un gradient thermique convenable, nous avons pensé qu'il était possible de tirer profit de ces deux mécanismes de diffusion pour appliquer l'autoradiographie à l'étude de l'interface α/γ du fer [43, 44].

2. — TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1. Préparation des échantillons

Pour faire coexister les deux phases α et γ sur une même éprouvette de fer, nous avons cherché à obtenir une structure d'équilibre très simple constituée par un monocristal α dont une partie est chauffée au-dessus du point de transformation grâce à un gradient de température. Pour cela, nous avons utilisé des monocristaux parfaits de fer Armco de pureté 99,7 % préparés par écrouissage critique : les plaquettes de fer utilisées subissent tout d'abord un laminage de 80 %, suivi d'un recuit de 24 heures à 950 °C sous hydrogène. Après un nouvel écrouissage de 2 %, les échantillons sont à nouveau recuits pendant 2 jours à 850 °C sous la même atmosphère. On obtient alors dans ces conditions de très gros grains α dont la longueur varie entre 5 et 10 cm. L'épaisseur finale des plaquettes est de 0,6 mm. On découpe ensuite à la scie d'horloger chaque monocristal sous forme de bandes ayant pour dimensions $40 \times 3 \times 0{,}6$ mm, en prenant les précautions nécessaires pour éviter un nouvel écrouissage général. Un polissage électrolytique dans un bain acéto-perchlorique pendant une vingtaine de minutes permet d'éliminer les couches superficielles écrouies dues au découpage. On dépose ensuite sur chaque face de l'échantillon une mince couche de fer radioactif suivant la méthode décrite plus haut. Chaque échantillon est ensuite scellé sous un vide de 10^{-4} mm de mercure ou bien sous atmosphère d'argon après absorption d'une partie de l'oxygène résiduel

---

* Si l'angle formé à l'aplomb d'un joint de grains α et de l'interface est égal à 120°, on a :

$$E_{\alpha/\gamma} = E_{\alpha'/\alpha''}$$

à partir de la relation

$$2\, E_{\alpha/\gamma} \cos \frac{\theta}{2} = E_{\alpha'/\alpha''} \text{ (voir § 3).}$$

Si le joint α considéré peut être assimilé à un *sous-joint*, la formule de Read donnant l'expression de l'énergie à partir d'un modèle simple de dislocations permet de calculer alors une valeur particulière de l'énergie $E_{\alpha/\gamma}$.

par des copeaux d'uranium ou de zirconium. D'autres essais ont aussi été effectués sur du fer de zone fondue et dans ce cas nous avons opéré sur des échantillons présentant des grains de plusieurs mm², par suite de la difficulté rencontrée dans la croissance de monocristaux par la méthode d'écrouissage critique.

2.2. Le four à gradient

Nous avons utilisé pour nos expériences un four Adamel CT2 à enroulement de platine rhodié pouvant atteindre la température de 1 500 °C. Ce four est équipé d'un tube réfractaire en mullite, dont l'une des extrémités est

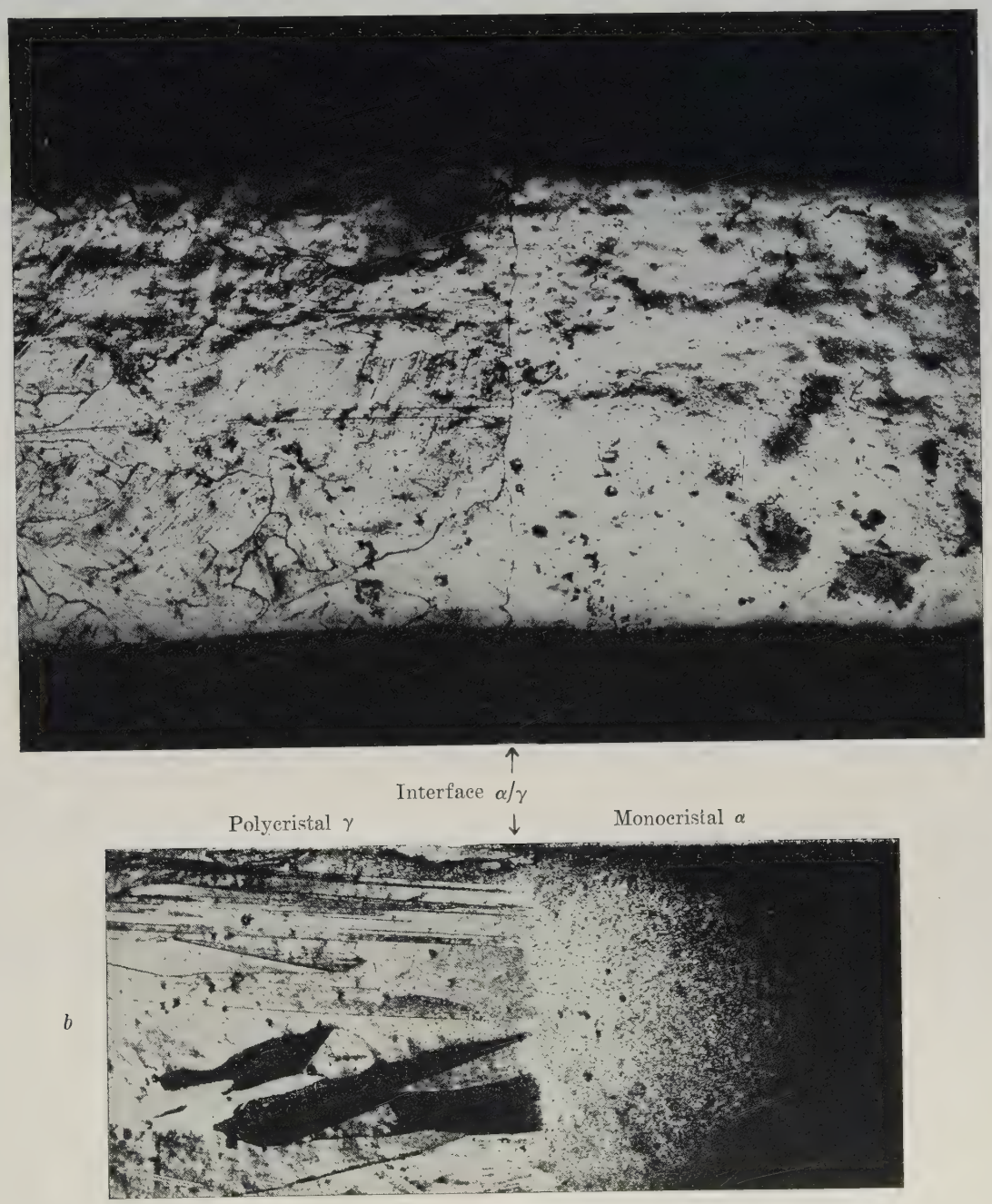


FIG. 54 G = 10

Attaques thermiques d'échantillons monocristallins portés partiellement en phase γ

a) Gradient de 60 °C/cm *b*) Gradient de 100 °C/cm

refroidie par une circulation d'eau. On obtient ainsi un gradient thermique suivant l'axe du four qui dépend à la fois de la température maximale imposée et du débit de l'eau de refroidissement. Nous avons utilisé pour nos expériences des gradients compris entre 30 et 120 °C/cm. La température est mesurée à l'aide d'un thermo-couple chromel-alumel préalablement étalonné. La stabilité de la température (à ± 0,5 °C) a pu être contrôlée au cours des essais à l'aide d'un potentiomètre enregistreur Meci.

2.3. Traitements thermiques

Le tube de silice contenant l'échantillon est introduit dans le four à gradient à l'aide d'une tige poussoir de façon qu'une partie seulement de l'éprouvette soit chauffée au-dessus de 906 °C. La durée des traitements est de l'ordre de 48 heures, ce qui permet d'obtenir une diffusion suffisante dans le métal, ainsi qu'une attaque thermique superficielle prononcée. A la fin du recuit, le tube laboratoire est repoussé vers l'extérieur et trempé à l'eau. D'autres expériences ont été réalisées aussi en introduisant progressivement l'échantillon dans le four jusqu'à sa position définitive à l'aide d'une tige poussoir entraînée à la vitesse constante de 5 mm/heure.

2.4. Observations des échantillons

Après le traitement de diffusion, la surface du métal révèle, grâce à l'attaque thermique superficielle, la structure polycristalline de la région des échantillons portée en phase γ, région qui est accolée au monocristal α qui lui a donné naissance (fig. 54). Après ce premier examen, les échantillons sont abrasés avec du papier très fin sur une épaisseur de quelques microns sur les deux faces de l'échantillon dans le but d'éliminer le dépôt radioactif, ainsi que la couche de la partie transformée en phase γ intéressée par la diffusion en volume (fig. 55). On effectue alors pour chacune des faces

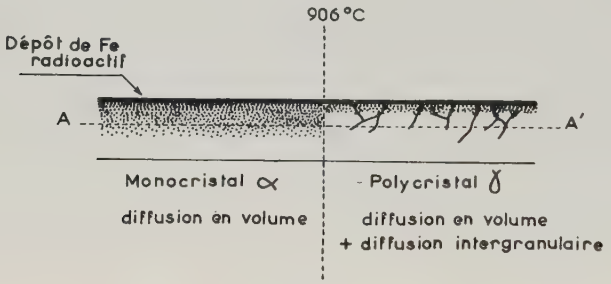


FIG. 55

Schéma d'un échantillon vu en coupe montrant les différents mécanismes de diffusion du fer radioactif dans les deux phases α et γ, de part et d'autre de l'interface.

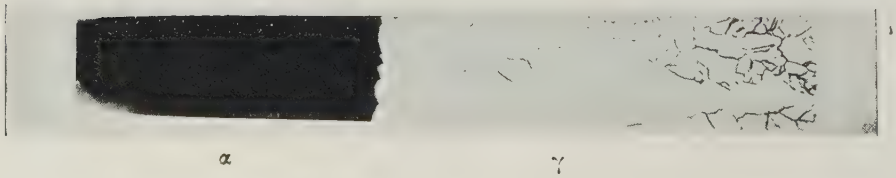


FIG. 56 G = 3

Autoradiographie d'un échantillon monocristallin porté partiellement en phase γ (gradient de 60 °C/cm).

des autoradiographies par contact. L'examen des émulsions photographiques (fig. 56) montre alors, d'une part, une zone de noircissement uniforme correspondant à l'autodiffusion en volume dans la partie restée monocristalline α et, d'autre part, une zone de diffusion localisée aux joints de grains γ du métal devenu polycristallin par passage du point $\alpha \rightarrow \gamma$. On constate que la plupart des joints de grains γ sont sensiblement alignés parallèlement au gradient thermique surtout si celui-ci est de l'ordre de 50 à 60 °C/cm, ou plus. L'autoradiographie de la figure 56 délimite donc très clairement l'interface α/γ entre le monocristal α et les divers cristaux γ formés.

3. — MESURE RELATIVE DE L'ENERGIE INTERFACIALE

D'après les autoradiographies que nous avons réalisées suivant la technique décrite précédemment, on observe qu'à l'aplomb de chaque joint γ l'interface prend un profil d'équilibre particulier caractéristique des tensions qui s'établissent entre le cristal α et les deux cristaux γ contigus (fig. 57). Si θ est l'angle opposé au joint γ'/γ'', l'équilibre des tensions est tel que le point de rebroussement des tangentes à l'aplomb du joint est toujours dirigé vers le domaine γ (fig. 58). La pénétration du monocristal α dans le domaine γ est d'autant plus accusée que les joints de grains γ atteignant l'interface sont plus visibles sur l'autoradiographie (fig. 57). Ce sont donc des joints où l'autodiffusion intergranulaire est la plus facile, c'est-à-dire des joints d'énergie maximale [22]. L'attaque thermique montre dans des conditions identiques la même pénétration du cristal α dans la structure γ, mais elle ne permet pas en revanche de juger de l'énergie des joints γ quelconques (fig. 60). Lorsque les joints γ ne sont pas détectés sur l'autoradiographie en raison de leur faible énergie, la pénétration de α dans γ est plus petite et, par suite, l'angle θ augmente. Un cas particulier de joints de faible énergie est illustré par les joints cohérents de macle de cristaux γ qui, dans certains cas, sont sensiblement parallèles au gradient thermique (fig. 61 et 62). On sait, en effet, que pour les métaux cubiques à faces centrées, comme le fer γ, l'énergie de ces joints cohérents de macle est minimale [45] et il s'ensuit que θ tend vers 180 °C.

En d'autres termes le profil de l'interface α/γ séparant un monocristal α d'un polycristal γ est lié directement à l'énergie interfaciale $E_{\gamma/\gamma}$ des joints de grains γ qui s'y raccordent. D'après la figure 58, l'équilibre des différentes tensions de joints aboutissant à un point triple de l'interface s'écrit :

$$2\, E_{\alpha/\gamma} \cdot \cos \frac{\theta}{2} = E_{\gamma'/\gamma''}$$

en supposant en première approximation que

$$E_{\alpha/\gamma'} \cong E_{\alpha/\gamma''}$$

A l'aplomb des joints γ d'énergie assez faible α/γ serait du même ordre de grandeur que l'énergie interfaciale des mêmes joints γ'/γ''. Par contre, dans le cas où l'on se trouve en présence d'un joint γ de grande énergie, c'est-à-dire séparant des grains de grande désorientation, θ tend vers zéro et l'on a :

$$E_{\alpha/\gamma} \leqslant \frac{E_{\gamma/\gamma}}{2}$$

Si l'on adopte pour $E_{\gamma/\gamma}$ les valeurs mesurées par Van Vlack [27] pour les joints de grains γ de grande désorientation, soit 850 ergs/cm², la valeur de $E_{\alpha/\gamma}$ serait, dans ce cas, inférieure à 425 ergs/cm².

En conclusion, nos observations micrographiques et autoradiographiques montrent que pour le fer pur $E_{\alpha/\gamma}$ est en général beaucoup plus faible que $E_{\gamma/\gamma}$ et $E_{\alpha/\alpha}$ Ceci confirme les hypothèses de J. W. Taylor [46], ainsi que les mesures de Van Vlack sur les alliages Fe-Cu et de Smith [47] sur les aciers Fe-C qui ont trouvé respectivement :

$$\frac{E_{\alpha/\gamma}}{E_{\gamma/\gamma}} = 0{,}74 \text{ à } 950\ ^\circ\text{C} \quad \text{et} \quad 0{,}71 \text{ à } 750\ ^\circ\text{C}.$$

Enfin, nous avons pu réaliser des autoradiographies sur la section droite des échantillons, parallèle au gradient thermique. L'interface α/γ n'est pas l'objet d'une diffusion préférentielle appréciable sur les émulsions photographiques, contrairement aux joints γ de grande énergie. Ceci est une autre confirmation de la faible valeur de $E_{\alpha/\gamma}$ (fig. 63).

4. — PROPRIETES STRUCTURALES DE L'INTERFACE α/γ

Plusieurs expériences ont été effectuées dans le but de mettre en évidence l'influence de différents facteurs expérimentaux sur le profil de l'interface. Le gradient thermique du four de recuit est sans doute le plus important de ces facteurs. On peut considérer que lorsque

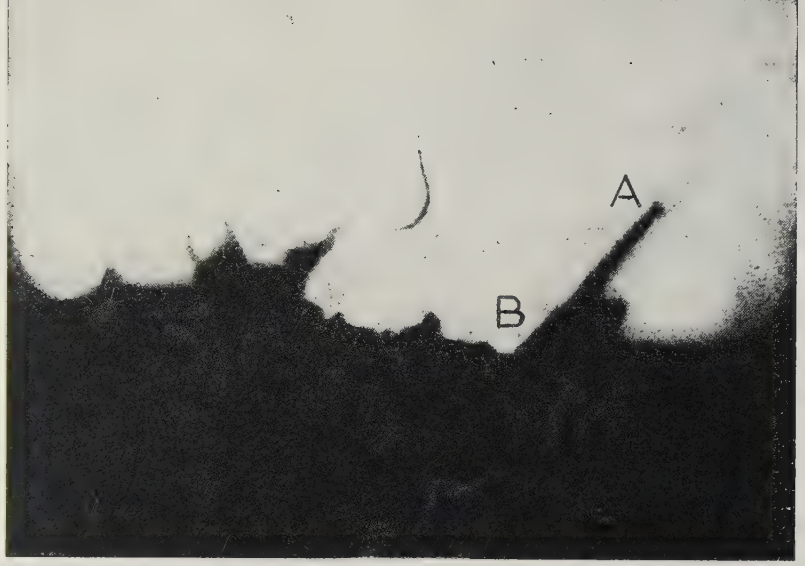


FIG. 57 G = 20

Autoradiographie montrant la forte pénétration de α dans γ à l'aplomb des joints γ de grande énergie où s'est produite la diffusion intergranulaire.

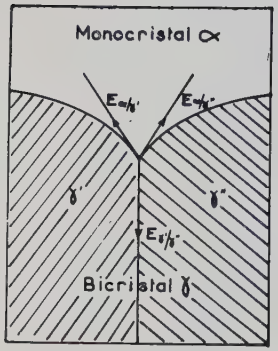


FIG. 58

Schéma de l'équilibre des tensions interfaciales entre un cristal α et deux cristaux γ.

FIG. 59 G = 20

Autre exemple d'autoradiographie montrant différents profils d'interface α/γ. Noter au voisinage de A une pénétration importante de α dans γ, ainsi que des portions d'interface rectilignes.

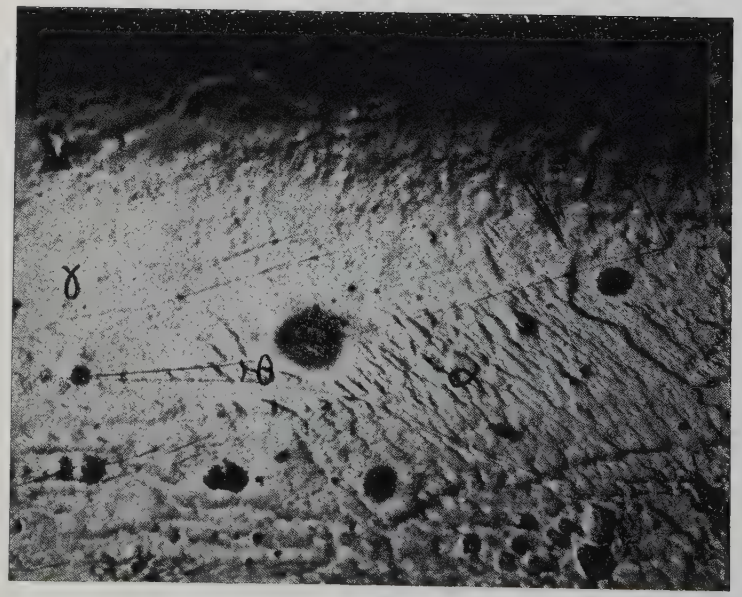


FIG. 60 G = 150

Attaque thermique observée sur la tranche d'un échantillon où l'on remarque aussi une forte pénétration de α dans γ, ainsi que des portions d'interface rectilignes.

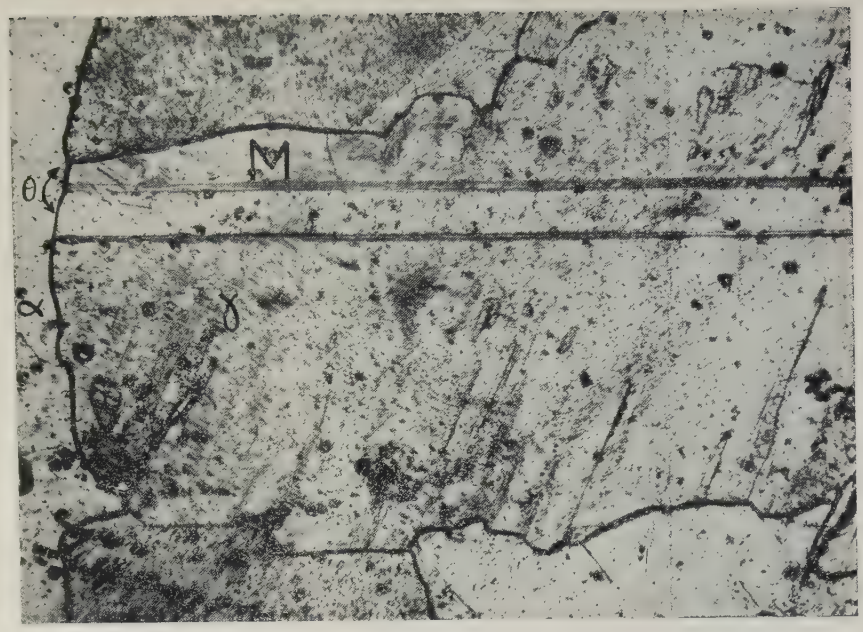


FIG. 61 G = 150

Attaque thermique d'un échantillon au voisinage de l'interface. L'angle θ opposé à un joint cohérent de macle est voisin de 180 °C.

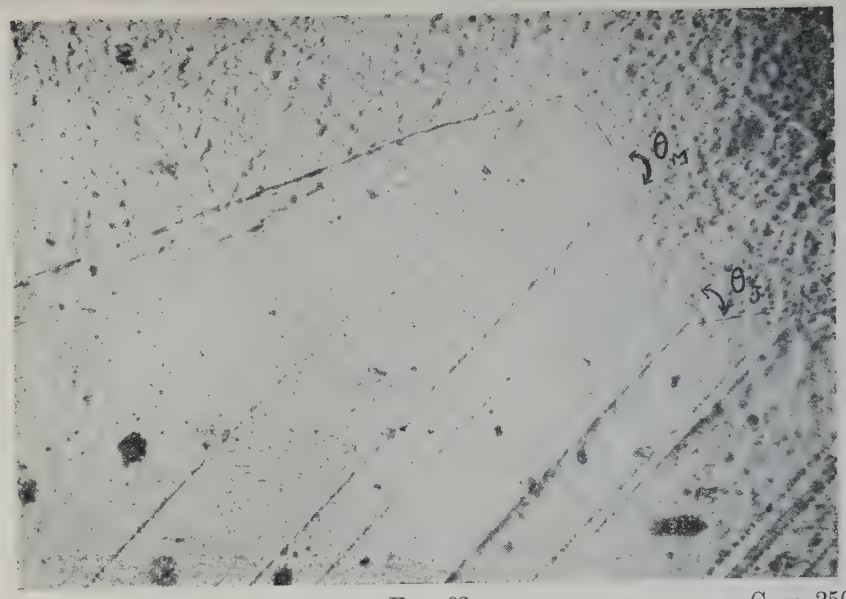


FIG. 62 G = 250

Autre exemple d'attaque thermique : θ assez faible pour le joint de grain (θ_i) devient grand pour les joints cohérents (θ_M).

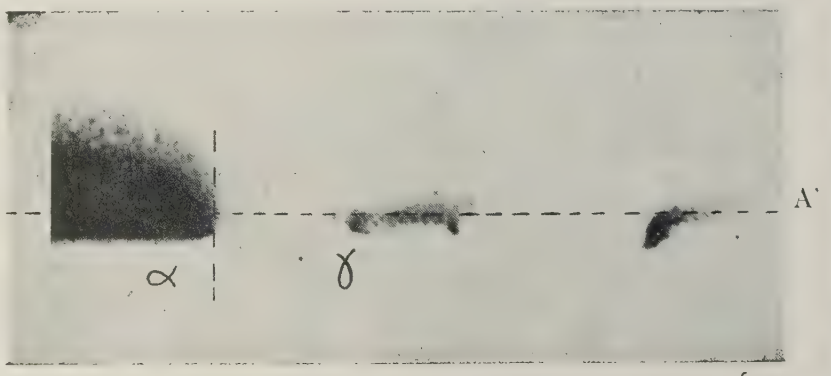


FIG. 63

Autoradiographie réalisée sur la coupe d'un échantillon et correspondant au schéma de la figure 55.

AA' représente la trace de la surface de l'échantillon après abrasion, le noircissement de l'émulsion au-dessus de AA' et du côté de A est dû au rayonnement β^- provenant de la surface du monocristal α.

FIG. 64 G = 250

Partie rectiligne de l'interface (AB). Noter aussi les décrochements successifs suggérant une accommodation de l'interface entre les deux réseaux α et γ.

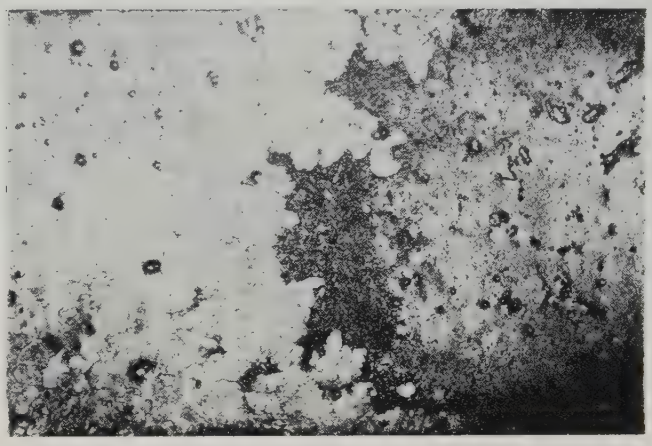
l'on place *rapidement* un échantillon monocristallin dans un gradient de température au-dessus de la température de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$, un certain nombre de germes de cristaux γ sont créés à l'extrémité de l'échantillon qui se trouve à la plus haute température. Ce sont ceux-là qui ont le plus de chance de croître vers l'extrémité la plus froide du domaine γ de l'échantillon et d'une façon d'autant plus rapide que le gradient est plus accusé. Un certain nombre de cristaux vont donc croître préférentiellement avec une structure colonnaire. C'est bien ce que l'on observe en pratique dans le cas du fer Armco. Outre l'importance du gradient thermique, la pureté du métal de base doit également intervenir sur la morphologie des grains γ et de l'interface.

4.1. Influence d'un gradient élevé

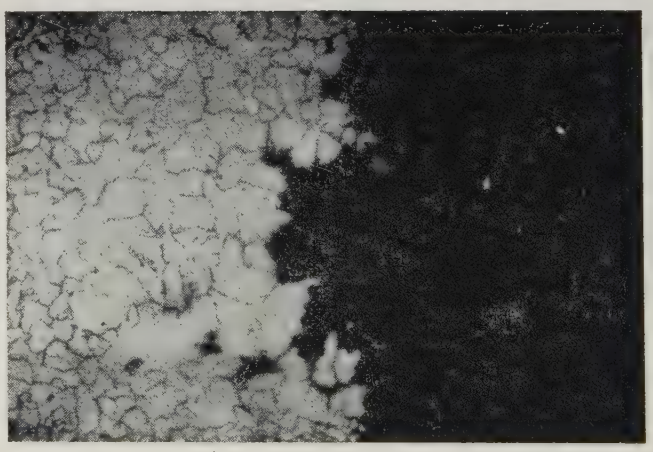
Nous avons choisi des gradients compris entre 60 °C et 120 °C/cm et les différents essais ont porté soit sur du fer Armco, soit sur du fer de zone fondue. Après le traitement, l'interface α/γ est sensiblement rectiligne, perpendiculaire au gradient, et une certaine pénétration du cristal α dans la structure γ a lieu à l'aplomb des joints γ. Cependant, un examen plus approfondi du profil de l'interface nous a permis de constater que son contour est par endroits parfaitement rectiligne, orienté dans une direction qui n'est pas perpendiculaire au gradient thermique et qui suggère une accommodation progressive des deux réseaux cristallins. C'est bien ce que montre l'autoradiographie de la figure 57, suivant la ligne AB, ainsi que l'attaque thermique de la figure 60. Un autre exemple est donné par la figure 64, où l'on remarque des décrochements successifs de l'interface. Le dernier chapitre de notre étude sera consacré à la recherche des plans cristallographiques correspondant à ces accolements particuliers pour chacune des phases α et γ.

4.2. Influence d'un faible gradient

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons volontairement choisi des gradients de l'ordre de 30 °C/cm dans le but de réduire la croissance préférentielle des cristaux colonnaires. On observe alors une forte diminution de la taille des grains γ, une disparition presque totale de la structure colonnaire et un bouleversement important de l'interface (fig. 65 *a*). Il devient alors plus difficile d'observer des parties rectilignes de l'interface. En effet, le gradient thermique étant moins important, les cristaux ont pu prendre naissance en même temps en n'importe quel point de la partie transformée en γ et la croissance préférentielle de certains cristaux n'est plus possible. Par contre, on observe qu'en certains points de la partie transformée en γ, proches de l'interface, subsistent des grains qui ont subi une importante *diffusion en volume* et qui possèdent donc la structure du fer α (fig. 65 *b*, 66). Ce sont donc des grains isolés dans la matrice γ et qui subsistent à une température supérieure à la température de transformation.



a) G = 12



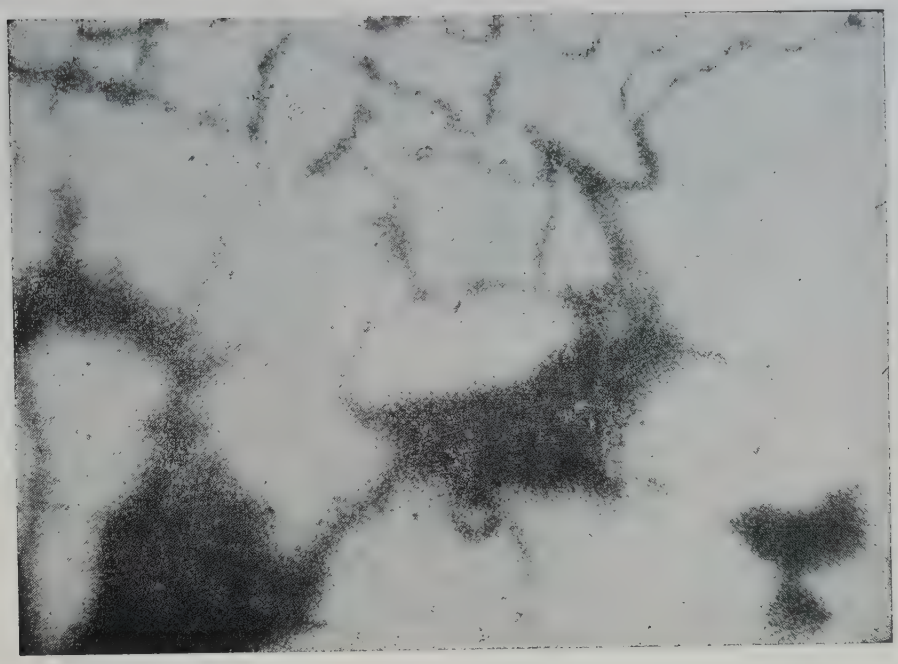
A

b) G = 12

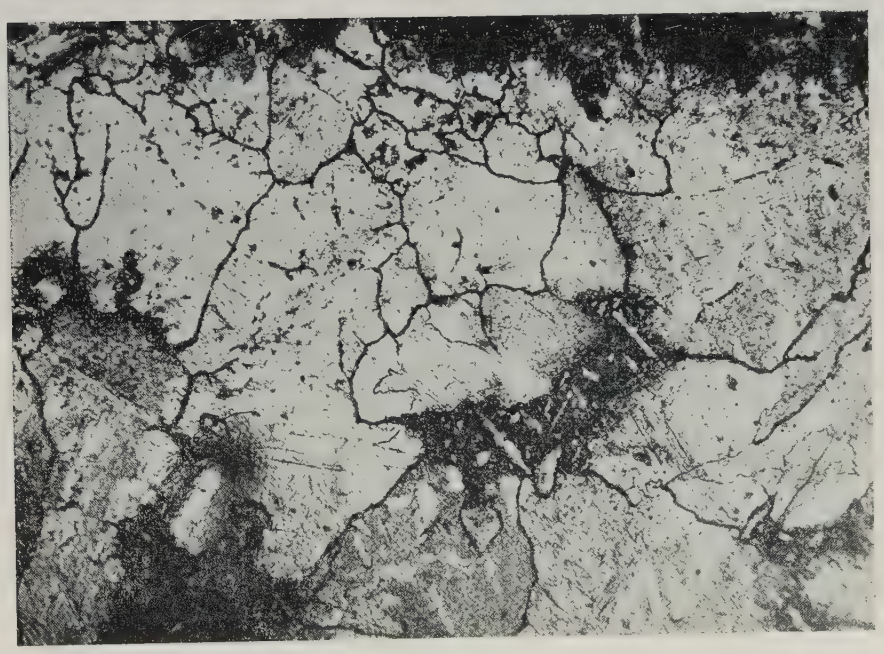
Fig. 65

a) Attaque thermique d'un échantillon placé dans un gradient de 40 °C/cm.

b) Autoradiographie du même échantillon. Noter en A la présence de grains ayant subi une forte diffusion en volume, bien que situés au delà de l'interface α/γ.



(*a*)



(*b*) G = 75

FIG. 66

Détails de l'attaque thermique et de l'autoradiographie de la figure 65 (les îlots noirs correspondent à la phase α).

a) Autoradiographie.
b) Micrographie de la même plage.

a)

C A

D B

b) G = 12

FIG. 67

a) Attaque thermique d'un échantillon pour lequel l'interface s'est déplacée au cours du recuit AB : position initiale, CD : position définitive.
b) Autoradiographie du même échantillon montrant que la position CD est bien la position définitive; le domaine ABCD a subi une forte diffusion en volume sauf en certains points particuliers.

Il est également possible de conserver la structure de certains grains γ en dessous du point de transformation : en effet, au cours de l'une des expériences, l'interface α/γ après avoir été placée dans une position donnée (AB, fig. 67 *a*) s'est trouvée par un décalage du gradient thermique déplacée dans le sens du domaine α vers le domaine γ (AB $\rightarrow$ CD). Une partie de l'échantillon (ABCD) s'est donc trouvée pendant un certain temps en phase γ puis s'est ensuite transformée en un polycristal α qui a conservé cette structure jusqu'à la fin du recuit comme le montre l'autoradiographie correspondant à la même plage (fig. 67 *b*). On voit que toute une partie polycristalline de l'échantillon a été l'objet d'une diffusion en volume, c'est-à-dire qu'elle est restée pendant un temps suffisamment long en phase α. L'autoradiographie montre que dans cette zone (ABCD) subsistent des grains qui n'ont pas subi de diffusion en volume appréciable et qui, par conséquent, ont conservé leur structure γ, bien qu'en ces régions la température soit inférieure à 906 °C. Il en est de même pour la deuxième face de l'échantillon (fig. 68).

L'existence de tels cristaux α isolés dans la structure γ et de cristaux γ isolés dans la structure α, à une température différente de celle du point de transformation, confirme les hypothèses de Donzé et Faivre [48] sur la subsistance de germes α dans un fer chargé en impuretés et placé lentement à une température supérieure à celle du point de transformation. L'existence de ces grains isolés correspond bien à un domaine de températures ne dépassant pas de plus de 10 °C au maximum le point de transformation α/γ.

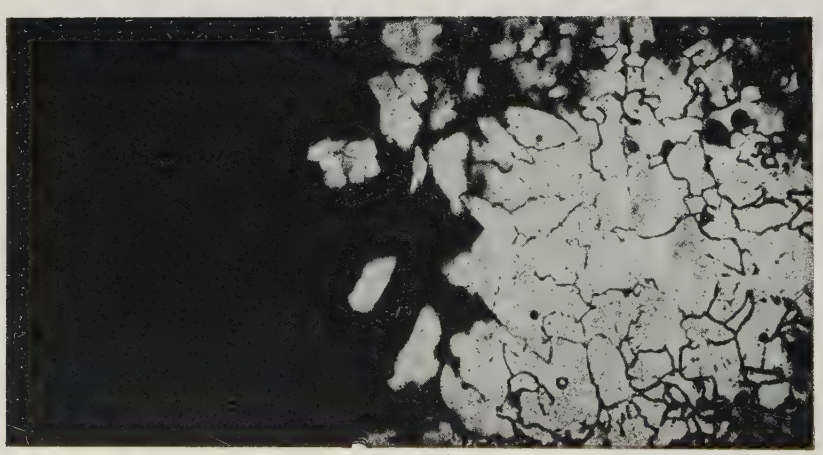


FIG. 68 G = 12

Autoradiographie de l'autre face du même échantillon (fig. 67) montrant des grains qui, entourés de phase α, ont conservé la structure γ.

4.3. Influence de la pureté

Dans une dernière série d'expériences, nous avons tenté de préciser le rôle des impuretés sur le profil de l'interface et sur la conservation de vestiges au delà du point de transformation. Dans ce but, nous avons fait subir des recuits identiques à des échantillons polycristallins de fer de zone fondue et de fer Armco, le gradient thermique restant de l'ordre de 40 °C/cm. Nous avons constaté que pour le fer de zone fondue on retrouve une structure colonnaire et un profil de l'interface analogue à celui déjà observé dans les premières expériences (fig. 69). Pour le fer Armco, au contraire, nous obtenons le phénomène de subsistance de germes déjà observé (fig. 70). La réapparition de la structure colonnaire γ

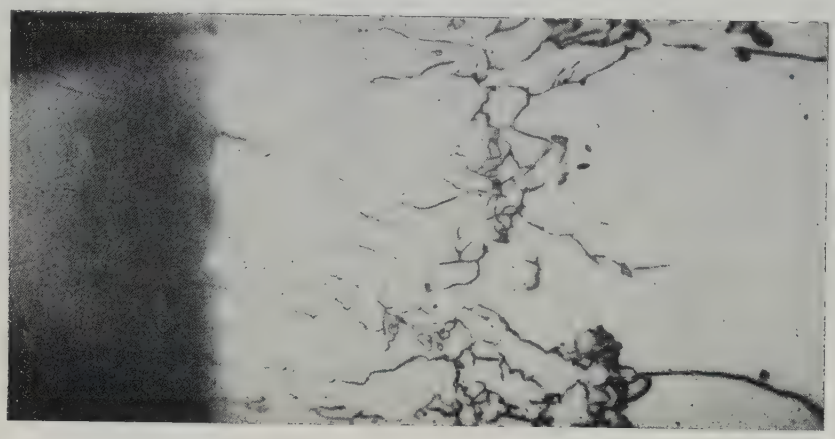


FIG. 69 G = 12

Autoradiographie d'un échantillon polycristallin de fer de zone fondue placé dans un gradient de 40 °C/cm.

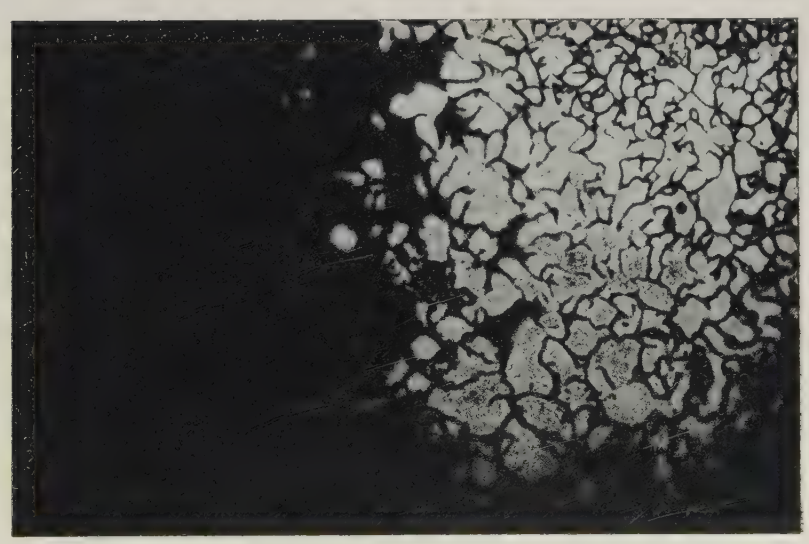


FIG. 70 G = 12

Autoradiographie d'un échantillon polycristallin de fer Armco placé dans le même gradient.

pour le fer de zone fondue s'explique par le fait que le déplacement des joints de grains est facilité par l'absence d'impuretés, ce qui favorise la croissance des grains à partir de l'extrémité la plus chaude de l'échantillon. Nous pouvons donc déduire de ces expériences que, pour *un gradient thermique donné*, le maintien de germes d'une structure différente de la matrice est bien facilité par la présence des impuretés. Ceci est une autre confirmation des résultats de Donzé et Faivre.

5. — DISCUSSION DES RESULTATS ET CONCLUSIONS

Les différents résultats que nous venons de présenter dans ce chapitre ont montré qu'il était possible d'étudier la transformation allotropique du fer α/γ par les radiotraceurs en présence d'un gradient de température.

La zone de transition existant entre les deux phases α et γ après transformation partielle d'une éprouvette monocristalline présente des propriétés structurales très particulières :

Suivant l'importance du gradient, il est possible d'observer des plans d'interface rectilignes qui suggèrent une accommodation entre les deux réseaux suivant des joints d'énergie assez faible ou bien la présence de grains isolés de l'une des phases dans le domaine de stabilité de l'autre phase pour un fer assez chargé en impuretés. On peut penser en effet qu'il existe localement des concentrations plus élevées en certains éléments d'addition qui, étant soit alphagènes (comme le carbone, l'azote, etc.), soit gammagènes (comme le chrome, le titane), abaissent ou élèvent la température du point de transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$. Par suite, au cours du changement de phase, il existerait en ces points particuliers une avance ou bien un retard à la transformation allotropique. Un deuxième argument à l'appui de l'idée que certains vestiges α puissent être conservés dans une matrice γ est de considérer les forces mises en jeu par les différents joints de grains du polycristal γ entourant chaque petit grain α non transformé et qui retiennent l'interface α/γ : ces forces tendent à retarder la croissance finale des grains γ déjà formés aux dépens du grain α qui subsiste. Nous avons montré, d'autre part, que l'énergie interfaciale $E_{\alpha/\gamma}$ était au maximum égale à 425 ergs/cm^2, c'est-à-dire à une valeur beaucoup plus faible que celle des joints γ ou α de grande désorientation. Cette faible valeur de l'énergie interfaciale est sans doute aussi un autre facteur important qui tend à ralentir la transformation et à favoriser la présence de germes dans des zones de températures où ils ne devraient plus exister.

SIXIEME CHAPITRE

Mesure absolue de l'énergie interfaciale alpha/gamma
Cas particulier des plans d'interface de faible énergie

I. — INTRODUCTION

Nous nous sommes proposés, dans ce dernier chapitre, d'étudier de façon plus rigoureuse quelles pouvaient être les limites possibles de variation de l'énergie interfaciale après transformation partielle d'échantillons monocristallins en phase γ dans un gradient de température.

Nous avons vu en effet, dans le chapitre précédent, quelle pouvait être au maximum l'ordre de grandeur de cette énergie $E_{\alpha/\gamma}$ dans le cas particulier de joints de grains γ de grande énergie. Cependant, une telle mesure ne représente qu'une valeur très particulière de l'énergie interfaciale, étant donné l'observation que nous avons faite aussi d'interfaces à profil sensiblement rectiligne, suggérant l'idée d'un accolement d'énergie minimale entre les deux phases α et γ. On peut se demander en effet, si, d'une façon un peu analogue au modèle de Shockley et Read pour les joints de grains d'une même phase [45], il n'est pas possible d'attribuer à l'énergie de ce joint de grains particulier des valeurs tantôt maximales, tantôt minimales, suivant l'orientation de chacun des grains α et γ accolés à l'interface.

Nous avons donc cherché tout d'abord à étudier théoriquement le profil d'équilibre

idéal de l'interface en fonction du gradient thermique, puis nous avons appliqué ces calculs à quelques cas expérimentaux, à la fois sur du fer Armco (99,7 %) et sur du fer de zone fondue. Les résultats, obtenus dans cette série de mesures, donnant dans certains cas des valeurs pour $E_{\alpha/\gamma}$ plus faibles que les autres, nous ont alors conduit à rechercher de façon plus rigoureuse quels pouvaient être les plans cristallographiques de chacune des phases α et γ dans le cas particulier d'interfaces rectilignes. Il importait en effet de savoir si les faibles valeurs de l'énergie $E_{\alpha/\gamma}$ pouvaient alors se justifier par une représentation géométrique assez simple du plan d'accolement.

2. — ANALYSE MATHEMATIQUE DU PROFIL DE L'INTERFACE

Nous venons de voir que la forme de l'interface α/γ était directement liée à l'énergie des joints de grains γ qui s'y raccordent. Dans le cas de gradients thermiques assez élevés (> 50 °C/cm) il est courant d'obtenir un ensemble de grains γ colonnaires parallèles à l'axe du gradient. On peut par suite considérer en première approximation que les joints de grains sont normaux à la surface des éprouvettes. Dans ce cas, il est possible d'étudier la forme d'équilibre prise par la surface de contact entre les deux phases α et γ comprise entre deux joints γ d'énergie égale (fig. 71).

L'axe des « x » est pris parallèle au gradient thermique, l'axe des y est choisi de telle façon que x soit égal à zéro pour la température T_c

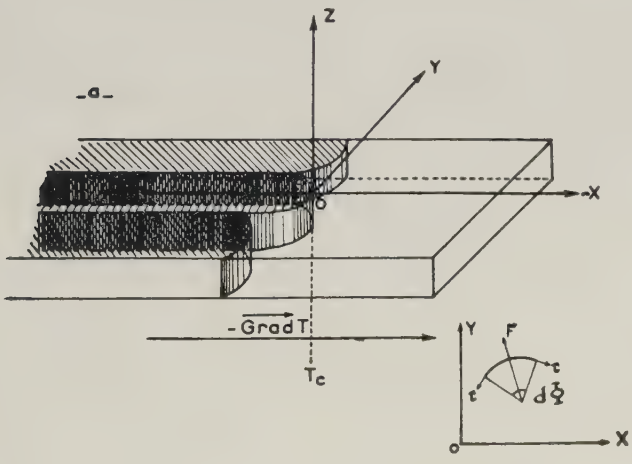


FIG. 71

Représentation théorique de l'interface α/γ obtenue sur plaquette monocristalline α transformée partiellement en phase γ. Les grains γ formés sont supposés colonnaires.

de transformation $Fe_\alpha \rightleftharpoons Fe_\gamma$. Les surfaces de contact posséderont un plan de symétrie parallèle à $o\,x$ et $o\,y$. Le plan $x\,o\,y$ est également parallèle à la surface libre de l'échantillon.

Considérons alors un élément de surface $d\,S$ de l'interface tel que $d\,S = d\,l\,.\,d\,z$ (1). Celui-ci est soumis à deux forces :

1) Une force due à la tension superficielle τ que nous avons désigné précédemment par $E_{\alpha/\gamma}$

2) Une force $\vec{F}$ dirigée suivant la normale à l'élément de surface et due à la différence d'énergie libre entre les deux phases :

$$|\vec{F}| = h\,.\,d\,S\,.\,x \quad \text{avec } h = \frac{1}{T_c}\,L\,\frac{\partial T}{\partial x} \tag{2}$$

L étant la chaleur latente de transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$, $\frac{\partial T}{\partial x}$ le gradient thermique suivant l'axe $o\,x$ et T_2 la température critique du point de transformation.

En projetant sur la normale à l'arc de courbe, l'équilibre de l'élément de surface donne :

$$h\,x\,d\,S = \tau\,d\,z\,d\,\Phi \tag{3}$$

Si l'on désigne par R le rayon de courbure de la surface de contact dans le plan $x\,o\,y$, on a :

$$R = \frac{d\,l}{d\,\Phi} \text{ ou bien par les relations (1) et (3)}$$

$$R = \frac{\tau}{h}\cdot\frac{1}{x} = \frac{c}{x} \tag{4}$$

On obtient ainsi les équations différentielles *représentant l'équilibre de la surface de contact* entre les deux phases α et γ dans le plan $x\,o\,y$:

$$\frac{d\,l}{d\,x}\cdot\frac{d\,x}{d\,\Phi} = \frac{c}{x}$$

$$\frac{d\,l}{d\,y}\cdot\frac{d\,y}{d\,\Phi} = \frac{c}{x}$$

ou bien encore :

$$\frac{1}{\cos\Phi}\cdot\frac{d\,x}{d\,\Phi} = \frac{c}{x}$$

$$\frac{1}{\sin\Phi}\cdot\frac{d\,y}{d\,\Phi} = \frac{c}{x}$$

Les surfaces de contact ont, par suite, pour équations :

$$\frac{x}{\sqrt{c}} = \pm\sqrt{2\,(\sin\Phi + K)} \qquad (5)$$

$$\frac{y}{\sqrt{c}} = \pm\frac{1}{\sqrt{2}}\int_{\pi+\frac{\pi}{2}}^{\Phi}\frac{\sin\Phi}{\sqrt{\sin\Phi + K}}\,d\Phi \qquad (6)$$

dans lesquelles Φ est l'angle formé par la tangente à l'arc de courbe avec $o\,x$.

On peut ainsi étudier la fonction $\frac{y}{\sqrt{c}} = f\left(\frac{x}{\sqrt{c}}\right)$

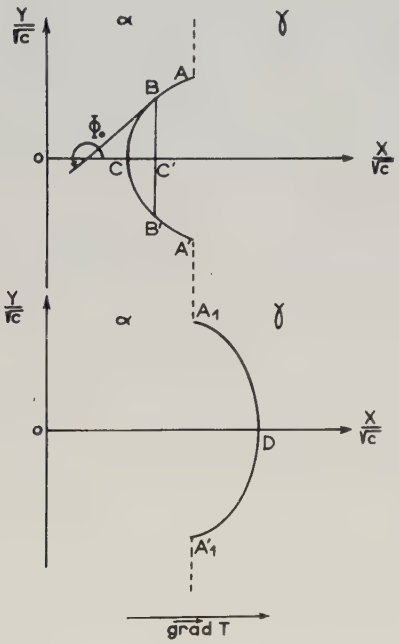


FIG. 72

Variation de la fonction $\frac{y}{\sqrt{c}} = f\,\frac{x}{\sqrt{c}}$

et définir le profil théorique des surfaces de contact. L'étude de cette fonction permet de définir deux sortes d'arc de courbe, les uns dont la concavité est tournée vers les valeurs positives du gradient, les autres dans le sens opposé, suivant que Φ est compris entre 0 et π, ou bien entre π et $2\,\pi$. Grilhe [49] a montré que les arcs de courbe, du type $A_1DA'_1$ (fig. 72), dont la concavité est tournée vers le gradient sont physiquement instables. Les arcs de courbe stables (du type ACA') correspondent aux surfaces réellement obtenues par l'expérience. Ces arcs de courbe doivent présenter, en effet, leur concavité vers la phase qui possède les joints de grains appelés à introduire des tensions dues à leur propre énergie. C'est bien ce que l'on observe en pratique, les arcs de courbe obtenus se raccordant les uns aux autres sur les joints de grains γ de façon à équilibrer leur tension superficielle. A partir des équations (2) et (4), on obtient :

$$c = \tau\cdot\frac{T_e}{L\cdot\frac{\partial T}{\partial x}} \qquad (7)$$

On peut donc mesurer l'énergie interfaciale $E_{\alpha/\gamma}$, c'est-à-dire τ, de façon intrinsèque par la relation (7) si l'on connaît le gradient thermique, la chaleur latente de transformation $L_{\alpha/\gamma}$ et la grandeur c. Cette dernière valeur peut être obtenue en étudiant les fonctions (5) et (6). En effet, d'après la figure 72, on peut écrire :

$$\frac{BB'}{\sqrt{c}} = \frac{2\,y\,(\Phi_0)}{\sqrt{c}}$$

Φ_0 étant l'angle formé par l'axe $o\,x$ avec la tangente à l'arc stable au point B. De même, la grandeur CC' est donnée par la relation :

$$\frac{CC'}{\sqrt{c}} = \sqrt{2\,(K + \sin\Phi_0)} - \sqrt{2\,(K-1)} \qquad (8)$$

On remarque que le rapport $\frac{BB'}{CC'}$ est indépendant de c. On peut donc tracer des courbes $\frac{BB'}{CC'} = f\,(K, \Phi_0)$.

Inversement la mesure expérimentale du rapport $\frac{BB'}{CC'}$ permet de déterminer K pour une valeur de Φ_0 choisie à l'avance. On déduit alors la valeur de c en utilisant l'une des deux grandeurs BB' ou CC', par exemple :

$$\sqrt{c} = \frac{CC'}{\sqrt{2\,(K + \sin\Phi_0)} - \sqrt{2\,(K-1)}}$$

3. — APPLICATION A QUELQUES CAS EXPERIMENTAUX

Le calcul de $\frac{BB'}{CC'} = f\,(K, \Phi_0)$ se simplifie pour des valeurs simples de Φ_0, telles que π, $\pi + \frac{\pi}{6}$, $\pi + \frac{\pi}{3}$, etc. En pratique, la mesure expérimentale des tangentes à la courbe

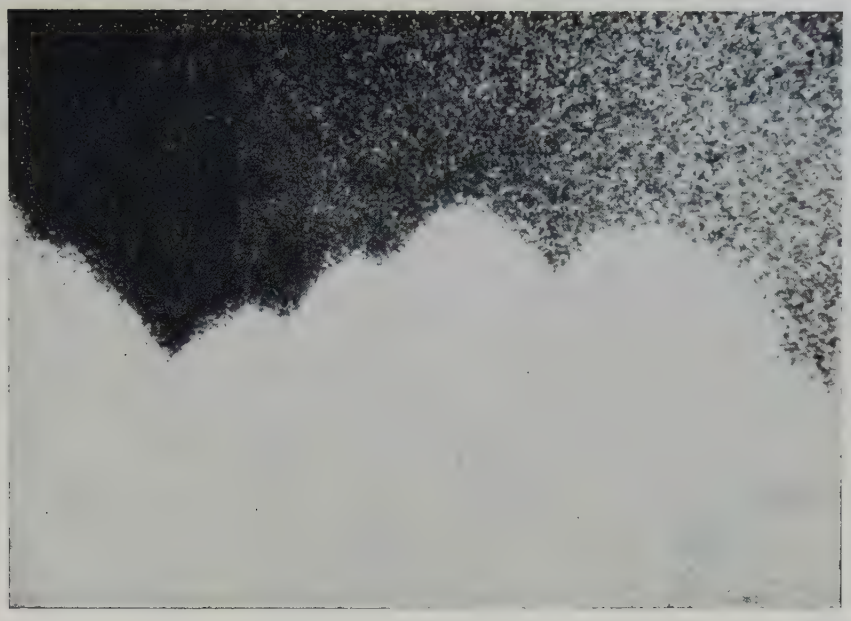


FIG. 73 G = 50

Autoradiographie montrant différents profils d'interface α/γ.

d'équilibre entre la phase α et la phase γ sera la plus précise pour $\Phi_0 = \pi$. Mais ceci est difficile à observer puisque, dans ce cas, le même grain γ doit être limité par des *joints de grande énergie*, de façon à obtenir une pénétration importante du monocristal α dans la phase γ. C'est seulement à cette condition que la tangente à la courbe au point d'intersection avec le joint γ pourrait être parallèle à $o\,x$. La méthode autoradiographique est d'autre part assez peu précise pour définir le rapport expérimental $R = \frac{BB'}{CC'}$, ainsi que la tangente à la courbe pour un angle Φ_0 préalablement choisi (fig. 73). En effet, à la limite de l'interface, la zone de noircissement due à la diffusion en volume aux températures les plus élevées du domaine α provoque toujours un certain voile de l'émulsion qui est très gênant pour la détermination exacte du profil d'équilibre et l'on est, d'autre part, très vite limité dans l'agrandissement de l'image autoradiographique à cause du grain de l'émulsion. Seule l'attaque thermique superficielle et en particulier l'observation directe au moyen de l'interféromètre à contraste de phase Nomarsky permet de définir un tracé assez précis de l'interface (fig. 74). On peut alors choisir une valeur simple pour Φ_0 et déterminer R. La précision sur R sera d'autant meilleure que les grandeurs BB' et CC' ne seront pas trop petites. Enfin, une condition essentielle pour les mesures expérimentales est d'obtenir un profil d'interface *symétrique* par rapport à la direction du gradient thermique.

Les fonctions (6) et (8) ont été étudiées à l'aide d'un calculateur électronique CAB 500 de la SEPSEA pour les valeurs particulières $\Phi_0 = \pi + \frac{\pi}{3}$ et $\pi + \frac{\pi}{6}$. Ces valeurs permettent en effet de choisir des points B et B' assez éloignés des points d'intersection de l'interface avec les joints de grains γ, *sans avoir à tenir compte de ces derniers.*

La variation en fonction de K des fonctions:

$$Y = \frac{2}{\sqrt{2}} \int_{\pi + \frac{\pi}{2}}^{\Phi_0} \frac{\sin \Phi}{\sqrt{\sin \Phi + K}}\, d\Phi$$

$$G = \sqrt{2\,(K + \sin \Phi_0)} - \sqrt{2\,(K - 1)}$$

et $R = \frac{Y}{G}$

pour $\Phi_0 = \pi + \frac{\pi}{6}$ est représentée dans la figure 75.

Le tableau XIX donne les valeurs correspondantes de Y, G et R pour $\Phi_0 = \pi + \frac{\pi}{3}$.

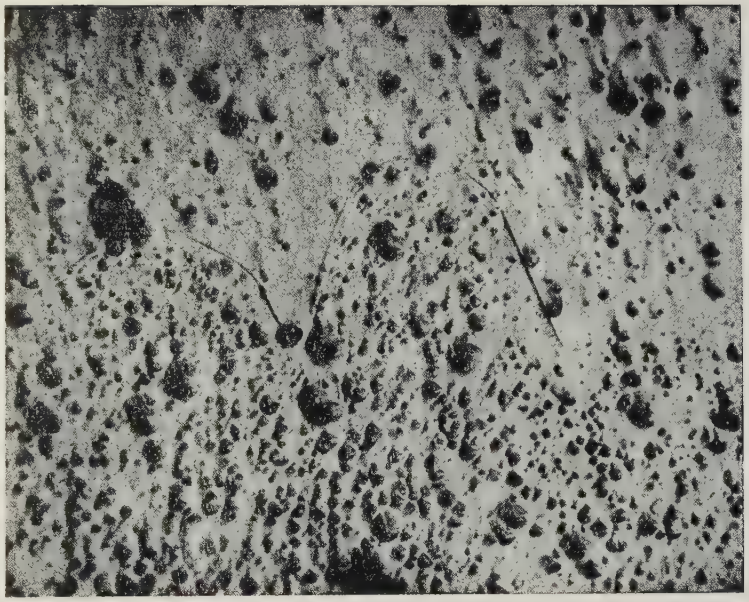


FIG. 74 *a* G = 600

Interface α/γ observée en contraste de phase directement sur l'attaque thermique superficielle (grad T = 100 °C/cm).

FIG. 74 *b* G = 260

Autre type d'interface observée sur la tranche d'un échantillon placé dans un gradient de 30 °C/cm.

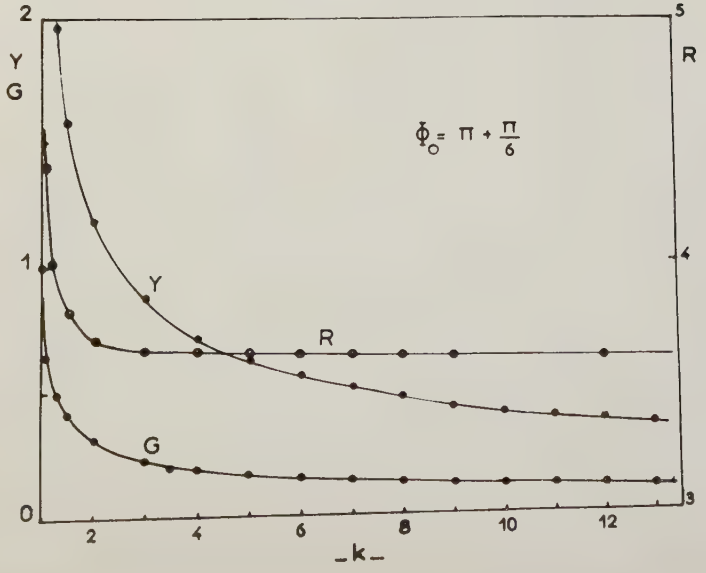


FIG. 75

Variation des fonctions Y, G et R en fonction de K pour

$$\Phi_o = \pi + \frac{\pi}{6}$$

TABLEAU XIX

Valeurs numériques des fonctions Y et G pour quelques valeurs de K dans le cas où $\Phi_0 = \pi + \frac{\pi}{3}$

K	Y	G	R = Y/G
1,00002	14,140	0,511	27,65
1,00004	12,34	0,508	24,27
1,00006	11,48	0,506	22,65
1,00008	10,91	0,505	21,61
1,00012	10,18	0,502	20,26
1,00016	9,68	0,500	19,37
1,0002	9,32	0,498	18,71
1,001	6,94	0,474	14,61
1,002	6,04	0,458	13,18
1,006	4,73	0,419	11,2
1,009	4,28	0,400	10,70
1,020	3,44	0,354	9,71
1,160	1,650	0,201	8,20
1,260	1,339	0,166	8,044
5,00	0,364	0,047	7,748
20	0,1677	0,0217	7,7295
100	0,0735	0,0095	7,7255
1000	0,0232	0,0030	7,7213

A la mesure expérimentale de $R = \frac{BB'}{CC'}$ correspond donc une valeur propre de K et de G. On a alors :

$$E_{\alpha/\gamma} = \frac{L}{T_e} \frac{\partial T}{\partial x} \left(\frac{CC'}{G} \right)^2 \qquad (9)$$

Les mesures de $E_{\alpha/\gamma}$ ont porté sur du fer Armco et sur du fer de zone fondue pour différentes valeurs du gradient thermique et pour des contours d'interface dont le profil d'équilibre correspondait bien à celui de la figure 72. Nous avons choisi pour L la valeur de 220 cal/at g déterminée par Kubaschewski [50]. Dans le système d'unités CGS et en prenant $T_e = 1\,179$ °K on obtient :

$$E_{\alpha/\gamma \text{ ergs/cm}^2} = 1{,}08 \cdot 10^6 \frac{\partial T}{\partial x} \left(\frac{CC'}{G} \right)^2$$

Le gradient thermique, déterminé à quelques degrés près, n'introduit pas en pratique une erreur importante si l'on prend soin de bien stabiliser le chauffage du four. Les erreurs principales proviennent surtout de la mesure expérimentale du rapport $R = \frac{BB'}{CC'}$

TABLEAU XX

Mesures de l'énergie interfaciale $E_{\alpha/\gamma}$

Pureté du métal	Gradient thermique °C/cm	$\Phi_0 = \pi + \varphi$ φ	$R = \frac{BB'}{CC'}$	CC' (cm)	K	G	$E_{\alpha/\gamma}$ (ergs/cm²)
99,7 %	100	1) $\frac{\pi}{6}$	3,9	$8{,}3 \cdot 10^{-4}$	1,3	0,5	300
		2) $\frac{\pi}{3}$	8	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	1,3	0,155	280
99,7 %	100	$\frac{\pi}{3}$	20	$8{,}3 \cdot 10^{-4}$	1,00	0,5	300
99,7 %	30	$\frac{\pi}{3}$	10,5	$1{,}15 \cdot 10^{-3}$	1,011	0,39	280
99,7 %	100	$\frac{\pi}{3}$	14	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$	1,002	0,46	100
99,7 %	33	$\frac{\pi}{3}$	8,25	$3{,}33 \cdot 10^{-4}$	1,14	0,21	90
Zone fondue	120	$\frac{\pi}{3}$	9	$3{,}33 \cdot 10^{-4}$	1,04	0,30	160
Zone fondue	50	$\frac{\pi}{3}$	12,8	$7{,}5 \cdot 10^{-4}$	1,003	0,45	150

et par suite de la lecture de G. Les différents résultats obtenus sont groupés dans le tableau XX, à la fois pour le fer Armco et pour le fer de zone fondue. On peut estimer que chaque valeur de $E_{\alpha/\gamma}$ est obtenue avec une précision de 10 à 15 % environ.

Pour le fer Armco, nous avons obtenu deux valeurs très distinctes de $E_{\alpha/\gamma}$: l'une voisine de 300 ergs/cm², l'autre beaucoup plus faible et de l'ordre de 100 ergs/cm². Le premier cas correspond à des profils d'interface analogues à ceux prédits par la théorie. Les deux dernières valeurs du tableau XX pour le fer 99,7 % correspondent au contraire à des interfaces dont certaines parties se prolongeaient vers les joints γ par des portions rectilignes. Ce facteur structural, responsable des faibles valeurs trouvées pour $E_{\alpha/\gamma}$, sera étudié plus loin.

Dans les cas les plus favorables d'interfaces courbes, nous avons obtenu une énergie voisine de 300 ergs/cm², ce qui confirme la validité de la mesure relative maximale de nos premières expériences.

En revanche, pour le fer de zone fondue, l'expérience donne plus difficilement des profils d'interface dont la concavité, symétrique par rapport au gradient thermique, est d'un rayon de courbure suffisamment petit pour admettre en B et B' des tangentes telles que Φ, soit au plus égal à $\pi + \frac{\pi}{3}$. On obtient le plus souvent des contours aplatis tendus par d'autres portions sensiblement rectilignes. On peut penser que l'absence d'impuretés favorise la formation d'interfaces planes. Deux exemples seulement nous ont permis de mesurer $E_{\alpha/\gamma}$ en valeur absolue : les résultats trouvés sont ici bien plus faibles que les valeurs maximales déterminées pour le fer Armco (tableau XX).

4. — CRISTALLOGRAPHIE DES PLANS D'INTERFACE DE FAIBLE ENERGIE

Devant les difficultés expérimentales rencontrées pour déterminer à chaud l'orientation des grains γ par la technique des rayons X, nous avons été amené à rechercher leur orientation à partir des figures d'attaque thermique observées à la surface des échantillons. Un premier paragraphe décrit les différents types de figures observées en présence d'un gradient de température. Les différentes méthodes graphiques pour rechercher l'orientation des grains γ sont ensuite examinées [51].

4.1. Observation des figures d'attaque thermique

On sait que l'attaque thermique de la surface des métaux peut faire intervenir différents mécanismes tels que la diffusion superficielle, la diffusion en volume et l'évaporation. Suivant les domaines de températures et les conditions expérimentales, on peut avoir superposition de ces différents mécanismes ou, au contraire, prédominance de l'un d'entre eux. La nature de l'atmosphère et sa pression jouent aussi un rôle important. Enfin, comme l'ont fait remarquer Moreau et Bénard [52], l'oxygène résiduel contenu dans l'atmosphère peut avoir un rôle tout à fait spécifique.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que nos expériences avaient été réalisées dans des tubes scellés de silice transparente où régnait un vide de l'ordre de 10^{-4} mm Hg. Mais la présence d'un gradient de température permettant de stabiliser les deux phases α et γ sur une même éprouvette nous a conduit à des conditions expérimentales très particulières pour le mécanisme attaque thermique superficielle du fer en phase γ. En effet, il faut remarquer ici que le gradient de température provoquait une tension de vapeur différente de l'extrémité la plus chaude à l'extrémité la plus froide de l'échantillon et il existait aussi une des extrémités des tubes scellés où la température était plus faible que celle du métal. La phase métallique vapeur provenant des régions les plus chaudes pouvait donc venir se condenser sur cette paroi froide, puis provoquer ensuite une évaporation continue du métal. Le phénomène de diffusion superficielle s'est aussi manifesté de façon importante à la surface des grains dans le cas des gradients thermiques élevés. L'oxygène résiduel, enfin, contenu dans l'atmosphère de recuit nous a permis de retrouver des morphologies très particulières semblables à celles que l'on observe par chimisorption.

Nous avons donc été amené à observer différentes formes d'attaque thermique qui sont le résultat des différents mécanismes cités ci-dessus et que nous avons classés en différents groupes, tout au moins du point de vue morphologique :

1) Nous avons observé une attaque thermique à l'aplomb des joints de grains, des sous-joints et des joints de macle qui correspond à l'apparition le long des joints de sillons à bords arrondis. L'angle d'ouverture de ces sillons dépend des valeurs relatives de

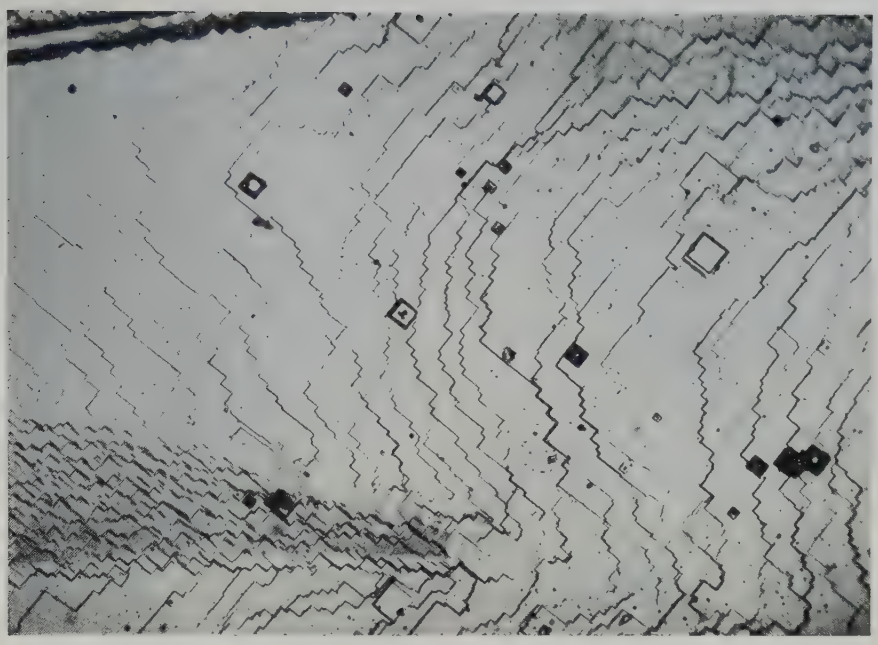


FIG. 76 G = 400

Figures d'attaque thermique observées sur le fer γ en présence d'un gradient de température et sous un vide de 10^{-4} mm de mercure environ.

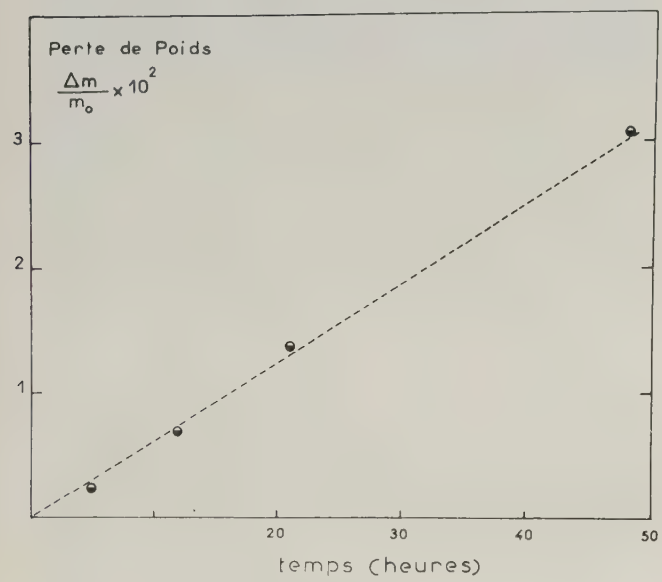


FIG. 77

Variation au cours du temps de la perte de métal pour des échantillons de fer Armco monocristallins placés brutalement en phase γ (grad T = 30 °C/cm) et sous un vide de 10^{-4} mm Hg.

l'énergie interfaciale et des énergies superficielles des cristaux contigus.

2) A l'intérieur des grains eux-mêmes, les différentes observations micrographiques nous ont conduit à considérer trois types de comportements superficiels différents des grains en phase γ :

a) On observe un réseau de marches d'attaque sélective à contours rectilignes simples et dans certains cas des figures en forme de carrés ou triangles analogues aux figures de corrosion obtenues par exemple sur l'aluminium par une attaque chimique à l'eau régale fluorée [53] (fig. 76). Ces figures qui sont très nombreuses correspondent essentiellement au phénomène de sublimation ou d'évaporation dont nous avons recherché une loi cinétique. Nous pensons qu'il s'agit vraiment de figures d'évaporation, car ce phénomène est absent quand on opère dans des conditions rigoureusement isothermes à des températures où la tension de vapeur du fer est encore négligeable. Afin de déterminer le pourcentage de métal évaporé en phase γ au cours de différents traitements thermiques, nous avons placé successivement plusieurs monocristaux de fer α, scellés sous le même vide et dans des tubes de silice identiques, dans un four présentant un gradient de 30 °C/cm et de façon à ce qu'ils soient entièrement transformés en phase γ. Les temps de recuit ont varié entre 5 et 48 heures, puis nous avons relevé la perte de métal Δm après chaque expérience. La figure 77 montre que le rapport $\frac{\Delta m}{m_o}$, où m_o est la masse initiale de chaque échantillon est une fonction linéaire du temps. A titre d'exemple,

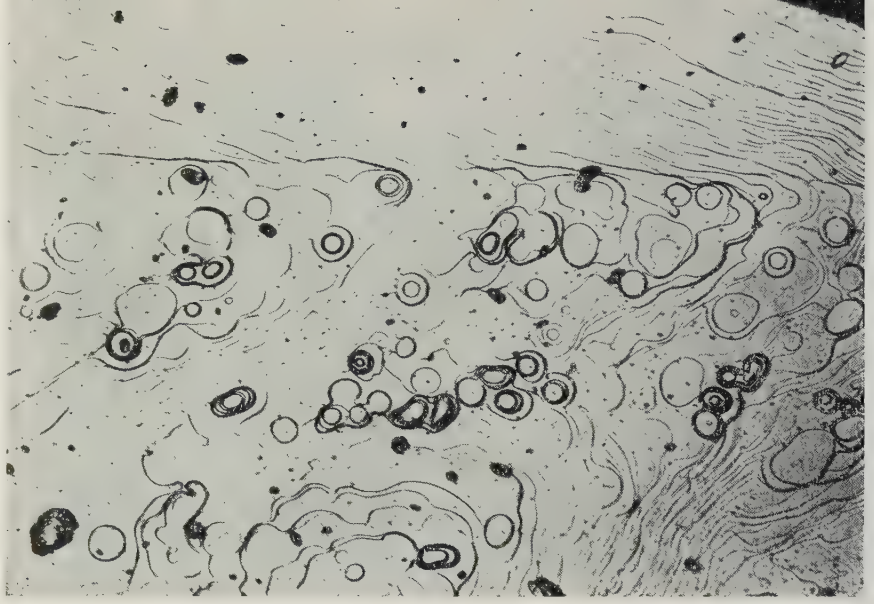


FIG. 78 G = 400

Reliefs tourmentés observés à la surface de certains grains γ de fer de zone fondue.

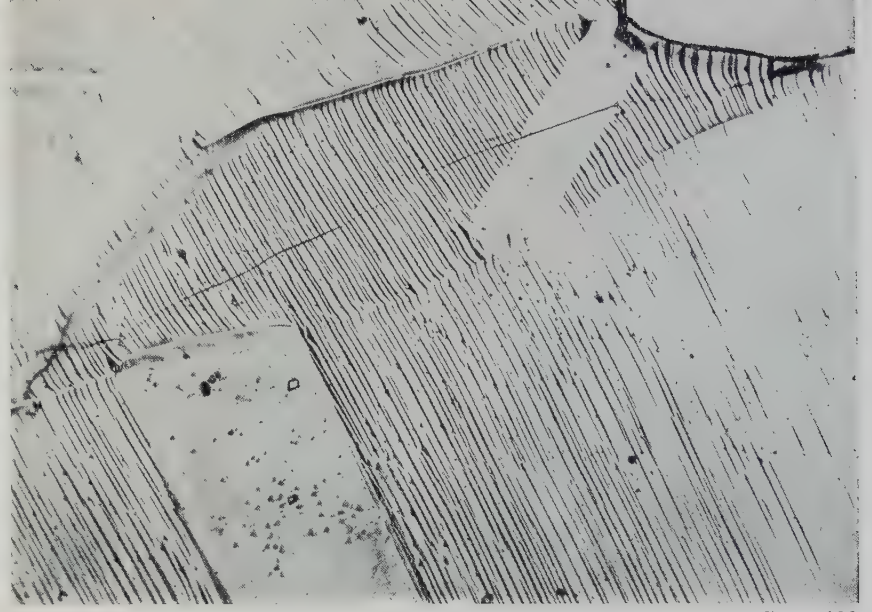


FIG. 79 G = 400

Figures d'attaque thermiques analogues aux striations obtenues par chimisorption sélective de l'oxygène.

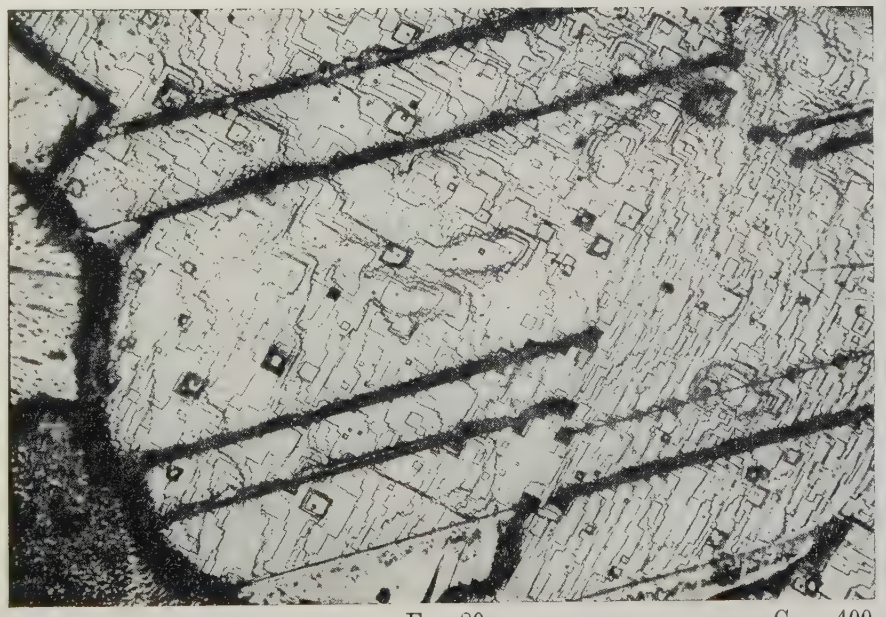


FIG. 80 G = 400

Comparaison entre l'orientation des figures d'attaque thermique carrées et les traces de plans de macle d'un grain γ.

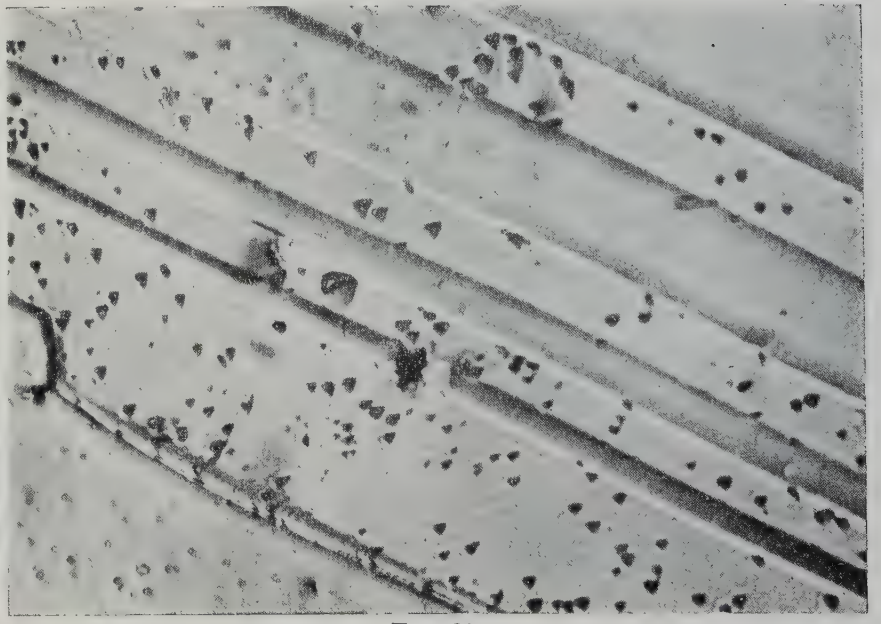


FIG. 81 G = 400

Figures d'attaque thermique observées pour une orientation différente de {100}.

pour un échantillon pesant initialement 770 mg, la perte du métal a été de 24 mg en 48 heures, ce qui correspond à une vitesse moyenne de sublimation de l'ordre de :

$$3{,}6 \cdot 10^{-7}\ \text{g/cm}^2\text{/s}.$$

b) On observe aussi, surtout dans le cas du fer de zone fondue, des figures d'attaque thermique *à contours curvilignes et désordonnés*, leur profil sinueux étant analogue à celui de l'écoulement d'un fluide (fig. 78). Des images analogues ont été obtenues par Votava et Berghezan [54] dans le cas du cuivre traité à 1 000 °C sous un vide de 10^{-4} mm de Hg. Ces auteurs pensent que ces figures correspondent à une superposition des mécanismes de sublimation et d'autodiffusion superficielle. Il semble bien que ce soit ces deux mécanismes qui coopèrent ici, puisque ce type de figures apparaît d'autant mieux que le gradient thermique est plus élevé et principalement dans les régions les plus chaudes des échantillons. C'est dans ce cas, en effet, que « l'écoulement » superficiel du métal doit se superposer le plus facilement à la sublimation.

c) On observe aussi quelquefois des *striations très fines* (fig. 79), parallèles dans un même grain, semblables à celles déjà observées sur le fer γ dans une atmosphère H_2/H_2O légèrement oxydante par Bénard et ses collaborateurs [52] qui ont suggéré une chimisorption sélective de l'oxygène résiduel contenu dans l'atmosphère de recuit à la surface des grains. Ces stries se distinguent facilement des figures de sublimation car elles sont toujours très fines et *parallèles à une seule direction cristallographique dans un même grain.*

Enfin on a pu aussi observer d'autres grains présentant une surface plane, apparemment sans relief particulier, du moins à l'échelle du microscope optique, et où se manifestent seulement l'attaque thermique à l'aplomb des joints de macles, toujours très nombreuses dans le cas du fer γ.

4.2. Détermination de l'orientation des grains γ

Pour les métaux cubiques à faces centrées, la mise en évidence de plusieurs traces de plans de macle {111} permet de rechercher l'orientation cristalline de chaque grain sans avoir recours à la méthode de Laüe en retour par la technique des rayons X [55, 56, 57]. Cependant, la résolution de ce problème n'est pas simple en raison du nombre des solutions pouvant exister suivant le nombre de traces {111} connues sur une même surface.

Sebilleau [58] a proposé une méthode analytique qui permet de déterminer le plan cristallographique correspondant à la surface des grains. Ce calcul conduit dans le cas général à une solution multiple. Pour définir l'orientation complète du cristal, c'est-à-dire pour représenter par exemple, trois de ses pôles {100} sur la projection stéréographique, on doit faire appel à une méthode graphique, mais la multiplicité des solutions n'est pas exclue. Si l'on dispose seulement de deux traces {111}, Mykura [59] a montré qu'il existait une infinité de solutions possibles. Pour trois traces {111} au contraire, on aura un nombre limité d'orientations et celles-ci pourront se réduire à deux seulement si l'on connaît dans une macle du cristal mère une trace de plan de macle du deuxième ordre pour ce même cristal mère. Enfin, dans le cas où l'on observerait 4 traces de plans de macle distinctes, on réduit immédiatement à deux le nombre de solutions. Mais, dans tous les cas, il n'est possible de définir l'orientation du grain, c'est-à-dire d'éliminer finalement l'une des deux dernières solutions possibles, symétriques par rapport au centre de la projection, que si l'on peut repérer dans une deuxième surface, faisant un angle connu avec la première, la trace de l'une des macles (méthode des deux surfaces orthogonales).

En l'absence de macle du deuxième ordre, l'élimination systématique des différentes paires de solutions possibles données par la construction graphique est encore possible à l'aide des figures géométriques d'attaque thermique étudiées dans le paragraphe précédent et qui correspondent au phénomène de sublimation. Nous verrons qu'elles permettent aussi de définir dans certains cas l'orientation exacte des grains sans recourir à la méthode des deux surfaces.

Nous avons pu observer en effet que pour des grains dont la surface correspondait à un plan {100}, il se formait des figures d'attaque en forme de carrés parfaits. Chaque côté d'un carré correspond à la trace d'un plan cristallographique {100} et la trace des plans de macle reste toujours parallèle à l'une des diagonales de ces figures (fig. 80).

Au contraire, si la surface des grains devient différente d'un plan {100}, nous avons obtenu d'autres figures géométriques de forme triangulaire (fig. 81). La détermination de l'orientation des grains γ peut alors se faire de plusieurs façons distinctes :

1) Dans le cas de trois traces {100}, on peut utiliser une méthode identique à celle des figures de corrosion (60), (61). Il n'y a, dans ce cas, qu'une seule orientation possible du grain, mais la précision de la méthode graphique est médiocre car les figures d'attaque sont en général mal définies et trop petites.

2) Dans le cas de deux traces de macle connues et une seule trace bien définie $\{100\}_\gamma$, on recherche de la même façon quelle est la rotation qui permet aux sommets d'un triangle standard (001) (111) ($1\bar{1}1$) de se placer respectivement sur les trois normales aux trois traces considérées. On place la normale à la trace {100} dans le plan équatorial de l'abaque de Wulff et, avant rotation, le pôle (001) du triangle standard est placé au centre de la projection (fig. 82 *a*). On cherche ensuite quelle est la rotation qui permet d'amener simultanément les trois pôles (001) (111) et

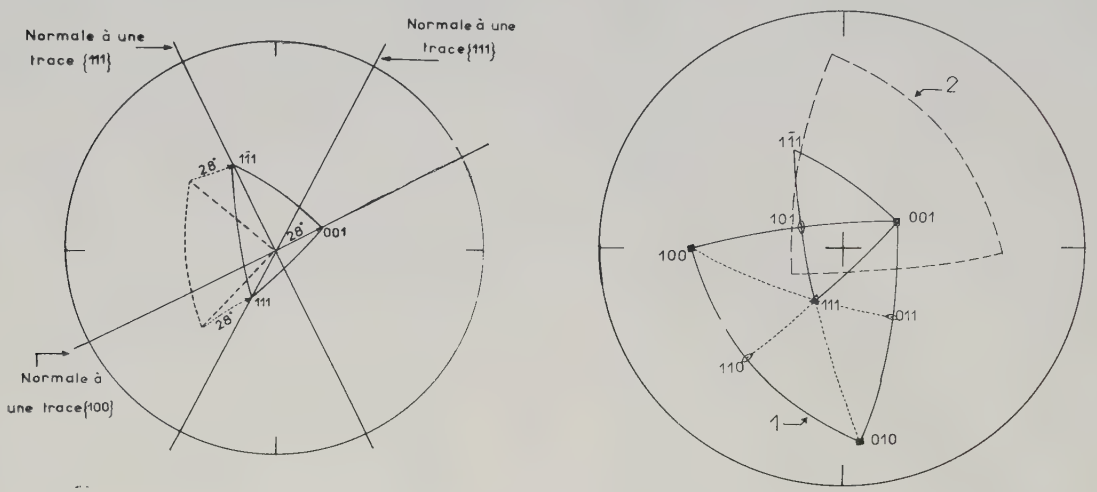


FIG. 82

Détermination de l'orientation d'un grain γ à partir de deux traces $\{111\}_\gamma$ et une trace $\{100\}_\gamma$. La rotation particulière est ici de 28°. Les deux orientations possibles sont représentées par les triangles 1 et 2 (fig. 82 *b*).

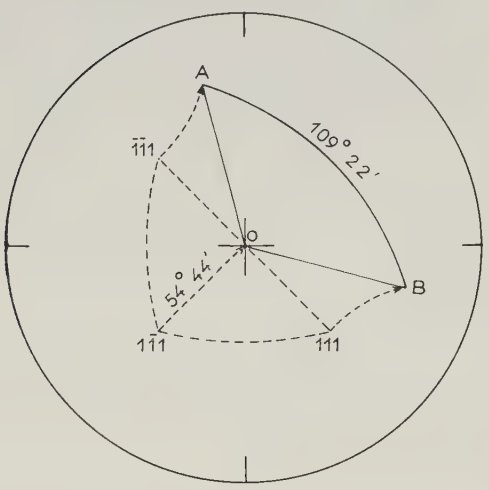


FIG. 83

Construction géométrique d'un triangle standard OAB formé à partir de trois pôles {111} dont l'un est placé au centre de la projection par une rotation de 54°44'.

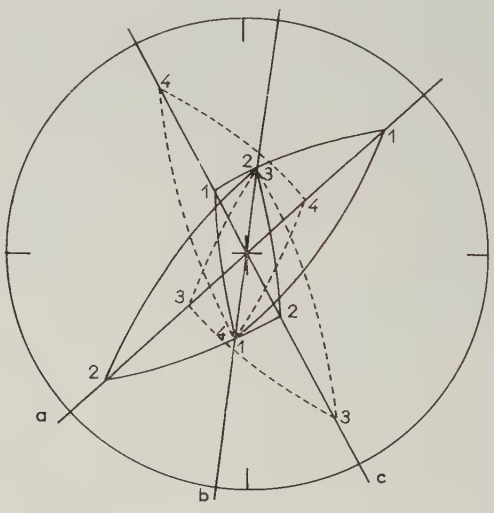


FIG. 84

Détermination des quatre orientations possibles pour un grain γ, dont on a repéré trois traces {111} (*a*, *b*, *c*) d'orientation différente, et formant deux paires de solutions 1-2, 3-4. Les sommets de chacun des triangles curvilignes ainsi défini correspondent à des pôles {111}.

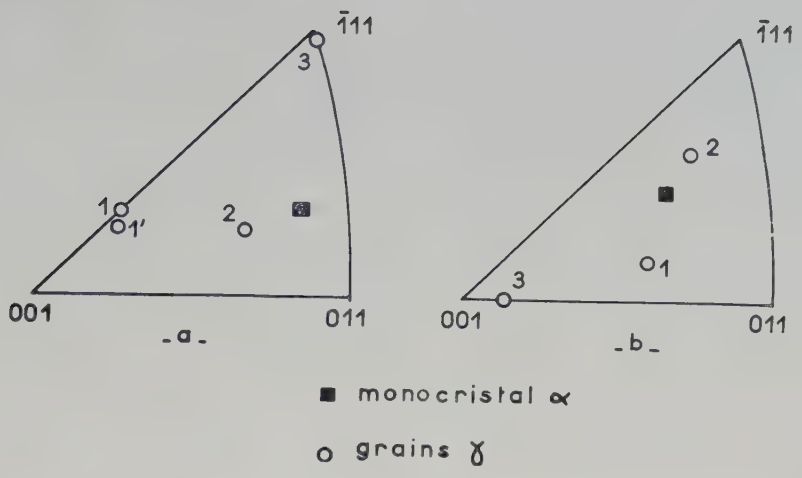


FIG. 85

Compa-aison entre l'orientation des grains γ (1, 2, 3) obtenus à partir de différents échantillons monocristallins ayant même orientation en phase α.

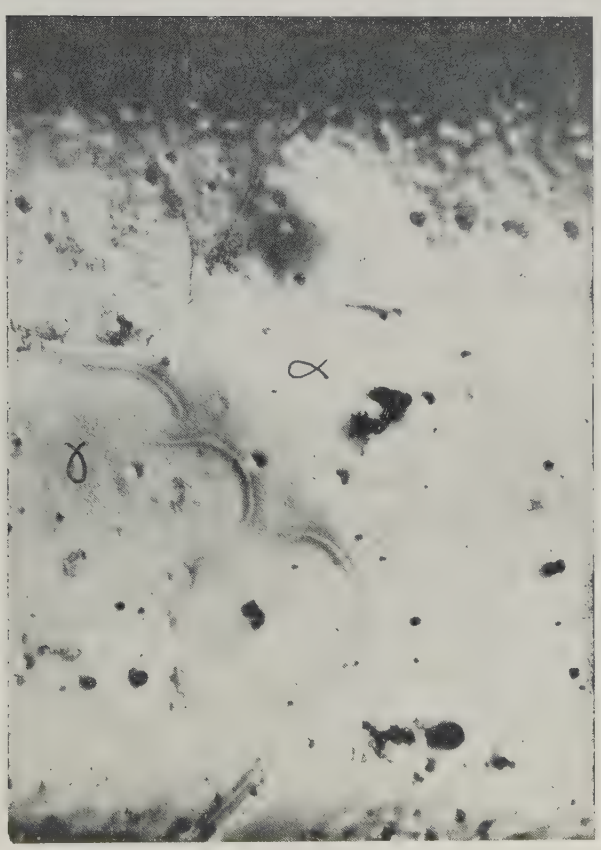


FIG. 86

Micrographie de l'interface α/γ révélée sur une section droite d'un échantillon de fer 99,7 % après attaque au « Ferral ». Noter la portion d'interface rectiligne au voisinage de la partie supérieure de l'échantillon.

$(1\bar{1}1)$ sur chacune des 3 normales. Cette construction n'est cependant pas la seule solution possible. Il en existe une deuxième, symétrique de la première par rapport au centre de la projection (fig. 82 *b*). On ne pourra définir sans ambiguïté l'orientation du grain que si l'on peut repérer sur une deuxième surface (la tranche de l'échantillon par exemple), la trace de l'une des macles déjà repérée sur la première.

3) Dans le cas où l'on peut observer trois traces de plans de macle {111}, on peut encore considérer les normales à ces droites et chercher les pôles des plans correspondants. On utilise alors un triangle standard dont les sommets sont du type {111} et obtenu suivant la construction géométrique de la figure 83 de façon que l'un de ces pôles {111} soit au centre de la projection. On cherche ensuite, comme précédemment, quelle est la rotation qui permet de placer simultanément les trois pôles (111) $(1\bar{1}1)$ $(\bar{1}\bar{1}1)$ sur les normales aux trois traces. Mais il n'y a pas ici non plus de solution unique. Un exemple nous est présenté sur la figure 84 conduisant à quatre orientations possibles formant entre elles deux couples, chaque couple étant formé de deux orientations symétriques par rapport au centre de la projection. Ce nombre peut cependant se ramener à deux si l'on connaît pour le même grain une trace {100} donnée par l'attaque thermique ou encore une macle du deuxième ordre. Comme dans le cas précédent, on ne pourra trouver l'orientation du grain que si

l'on connaît sur une deuxième surface faisant un angle connu avec la première la trace de l'une des macles. Pour une orientation donnée la précision de la méthode (1 à 2° environ) est dans ce cas meilleure que celle obtenue par les figures de corrosion, puisqu'il est possible de repérer sur une assez grande distance la trace de chaque macle.

4.3. Résultats expérimentaux

Dans une première série d'expériences nous avons cherché à vérifier s'il pouvait exister une relation d'orientation entre les phases α et γ. Nous avons pour cela découpé dans une plaquette monocristalline α différents échantillons de même orientation que nous avons placés successivement dans le four en prenant soin d'orienter toujours la même direction cristallographique suivant l'axe du gradient de température. Après transformation partielle $\alpha \rightarrow \gamma$ par baladage très lent de chaque monocristal, nous avons obtenu un ou plusieurs grains γ en général colonnaires et polygonisés. D'une éprouvette à l'autre, l'orientation de la surface des grains γ formés est très différente (fig. 85 *a*) bien qu'ils soient issus d'un même monocristal α. Une expérience identique a été faite pour une autre orientation initiale des monocristaux α, dont la surface était sensiblement confondue avec un plan du type {213}. Nous avons obtenu à nouveau des grains γ d'orientation quelconque (fig. 85 *b*). Ces résultats montrent qu'il n'y a pas de relation d'orientation entre le monocristal α et les cristaux γ formés et confirment l'hypothèse que la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ a lieu par germination et croissance. Ces résultats confirment aussi les expériences de Donzé, qui avait déjà montré que l'orientation des plans de macle γ obtenus à partir de monocristaux α était distribuée de façon tout à fait aléatoire.

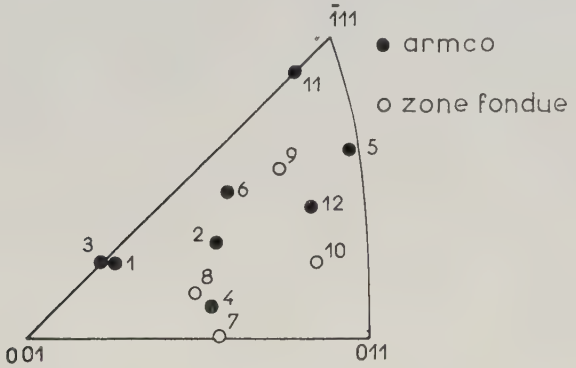


Fig. 87

Représentation sur le triangle standard des pôles cristallographiques des plans d'interfaces pour différents monocristaux α.

Cependant, l'observation des portions d'interface rectilignes α/γ nous a conduit à rechercher aussi si ces portions rectilignes correspondaient aux traces de plans d'accolement cristallographiques particuliers aux deux phases α et γ. Différentes expériences ont été faites dans ce but en partant de monocristaux α d'orientation et de pureté différente (fer Armco 99,7 % et fer de zone fondue) et sur lesquels nous avons recherché, puis étudié, les portions d'interface rectilignes. La trace de ces portions d'interface a été observée ensuite sur la section droite des échantillons en faisant des coupes perpendiculaires à la surface dans le sens de la longueur et à l'aplomb de l'interface rectiligne. Après un léger polissage électrolytique sur la tranche des échantillons, la trace de l'interface est révélée par un réactif

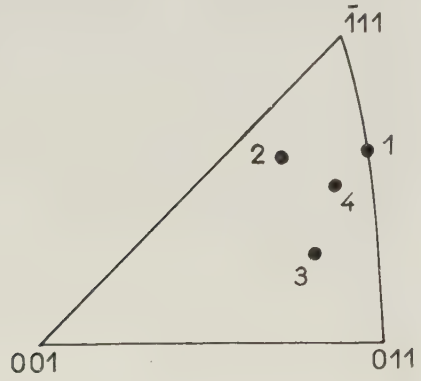


Fig. 88

Report des différents pôles de plans d'interface obtenus en phase α en partant de plusieurs monocristaux α de même orientation.

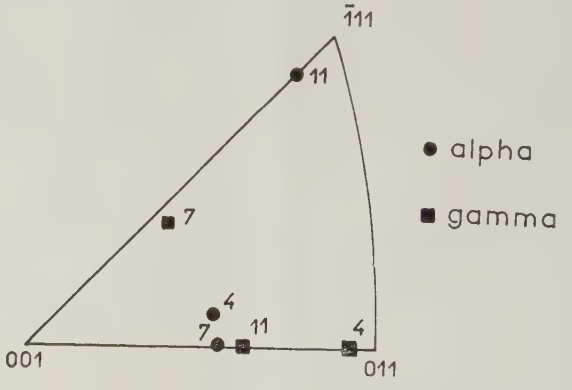


Fig. 89

Représentation dans quelques cas particuliers des pôles de plans d'interface correspondant aux grains α et γ contigus.

de Benedicks, appelé « Ferral » (500 cc de butylcellosolve, 50 cc HCl, 50 g $FeCl_3$) (fig. 86).

L'orientation des grains α est déterminée par diagrammes de Laüe en retour. Le plan d'interface est ensuite déterminé sur la projection stéréographique en appliquant la méthode des deux surfaces, puis repéré par rapport à l'orientation propre du monocristal α en recherchant les distances angulaires qui séparent le pôle de ce plan des trois pôles {100} {110} et {111} les plus voisins. On peut ensuite reporter ces mêmes distances angulaires sur un triangle élémentaire standard (001), (011), ($\bar{1}$11) et représenter ainsi l'ensemble des pôles de plans d'interface étudiés pour tous les monocristaux α. La figure 87 montre que ces plans d'interface en α sont tout à fait quelconques, correspondant dans certains cas à des plans cristallographiques simples ou au contraire à des plans d'indices élevés. Même si l'on prend la précaution de choisir des monocristaux α de même orientation, on observe à nouveau des portions d'interface correspondant à des plans qui sont très différents entre eux (fig. 88). La croissance des grains γ se faisant en effet de façon aléatoire, il est raisonnable de penser que l'accolement du monocristal α à chacun des grains γ formés se fera dans chaque cas d'une façon particulière.

Inversement, on peut se demander si les plans d'accolement en phase γ sont des plans cristallographiques de faibles indices ou bien au contraire d'indices non rationnels.

Dans le cas particulier des pôles de plans d'interface correspondant aux échantillons 4, 7 et 11 de la figure 87, nous avons pu définir sans ambiguïté l'orientation absolue des grains α et γ contigus. Comme précédemment, nous avons recherché le pôle des plans d'interface pour chaque grain γ. La figure 89 montre que ces plans sont eux aussi répartis de façon aléatoire sur le triangle élémentaire standard. Même pour un accolement en phase α sensiblement identique (échantillons 4 et 7) et correspondant à un plan cristallographique très simple {102}, on obtient en phase γ des plans très différents, voisins de $\{110\}_\alpha$ et $\{113\}_\gamma$.

4.4. Discussion des résultats

Nous venons de voir, d'après les expériences précédentes, qu'il n'y avait aucune relation d'orientation entre les grains γ formés et les monocristaux α primitifs et que l'accolement de ces deux structures, en présence d'un gradient de température, pouvait conduire dans certains cas à la formation d'interface planes dont nous avons cherché à définir les caractères cristallographiques. Nous avons ensuite tenté de vérifier si ces accolements α/γ pouvaient se répéter suivant des plans de mêmes indices pour des bicristaux α/γ différents. Nous avons constaté que tous ces accolements correspondaient à des plans cristallographiques particuliers pour chaque cas expérimental.

Le caractère cristallographique de l'interface α/γ n'est donc pas simple à décrire dans son ensemble en raison du nombre de solutions possibles, mais on peut cependant essayer de montrer l'importance de ce facteur qui agit directement sur la valeur de l'énergie interfaciale :

1) On peut penser, en effet, que si le raccordement des deux phases α et γ se fait suivant des plans $(h\,k\,l)_\alpha$ et $(h'\,k'\,l')_\gamma$ quelconques, on a alors le maximum de chance d'obtenir une interface courbe, correspondant au profil théorique que nous avons décrit mathématiquement sans faire intervenir les facteurs cristallographiques. Ce cas correspond à des valeurs d'énergie interfaciale relativement élevées, comprises entre 300 et 400 ergs/cm² environ.

2) Si l'on observe en dehors des parties curvilignes d'une même interface des portions d'interfaces planes, on peut penser qu'il y a eu, au cours du chauffage, une accommodation progressive de l'interface entre les deux réseaux α et γ, interface qui tend à adopter une position finale d'énergie libre minimum. Dans ce cas, nos résultats, tout partiels qu'ils soient, semblent montrer que les plans $(h\,k\,l)_\alpha$ et $(h'\,k'\,l')_\gamma$ peuvent être relativement simples pour les deux phases. Nous avons donc cherché à représenter les positions relatives des atomes correspondant aux deux phases α et γ, soit dans le plan d'interface, soit dans un plan perpendiculaire à cette interface. Nous avons utilisé pour cela les paramètres du fer α et γ mesurés par Basinsky, Hume-Rothery et Sutton [62] à la température du point de transformation α/γ (a_α = 2,904 Å, a_γ = 3,646 Å).

Si l'on considère par exemple le cas de l'échantillon n° 7 où les deux phases sont accolées suivant les plans $\{113\}_\gamma$ et $\{102\}_\alpha$, nous voyons que le plus grand nombre de coïncidences atomiques sera obtenu si les directions $<100>_\gamma$ et $<103>_\gamma$ sont parallèles, soit 1 atome sur 10 en phase γ et 1 atome sur 6 en phase α (fig. 90 *a*). On peut en fait vérifier sur la projection stéréographique de la figure 91 que les directions $<100>_\alpha$ et

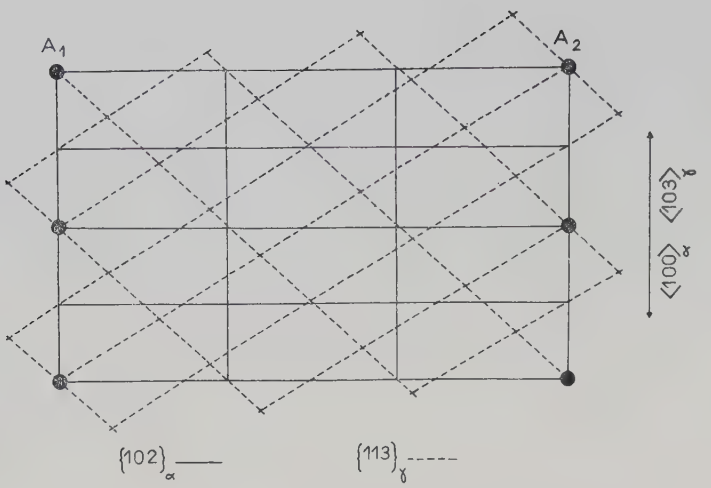


Fig. 90 *a*

Superposition des deux réseaux plans $\{102\}_\alpha$ et $\{113\}_\gamma$, les directions $<100>_\alpha$ et $<103>_\gamma$ étant parallèles. Les positions atomiques A_1, A_2, etc., sont communes aux deux structures α et γ.

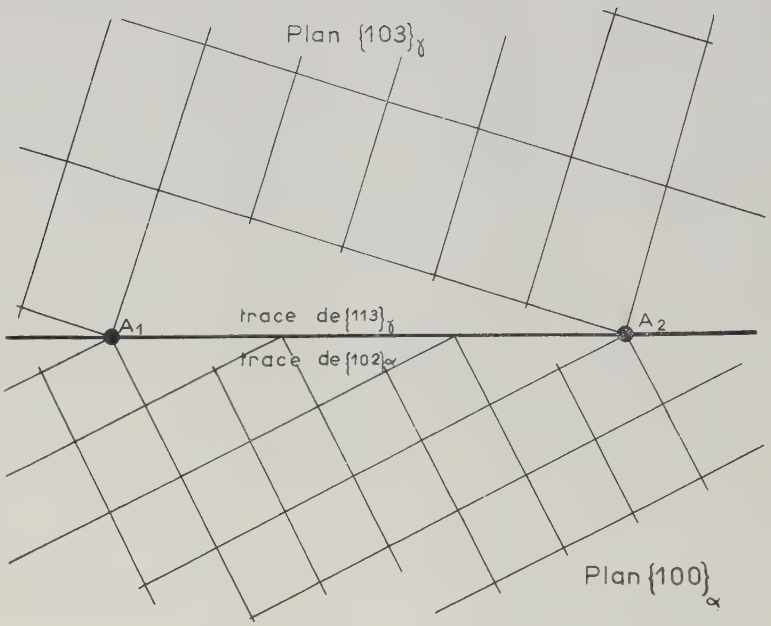


Fig. 90 *b*

Représentation géométrique du raccordement des deux structures α et γ dans un plan perpendiculaire au plan d'interface de la figure 90 *a* dont la trace est donnée par la droite A_1A_2. Les positions atomiques du type A_1A_2, etc., sont communes aux deux réseaux.

$<103>_\gamma$ sont sensiblement confondues et situées dans le plan d'interface déterminé par l'expérience. Une coupe perpendiculaire à ce plan d'accolement suivant des plans $\{103\}_\gamma$ et $\{100\}_\alpha$ montre qu'il existe le long de la trace de l'interface des positions atomiques du type A_1, A_2, etc. (fig. 90 *b*) communes aux deux phases α et γ, et correspondant à l'émergence des rangées $<100>_\alpha$ et $<103>_\gamma$, le long desquelles la densité de coïncidences atomiques est la plus grande. Dans ce cas, on peut penser que l'existence de positions communes aux deux réseaux à l'aplomb de l'interface peut conduire à une diminution des contraintes à grande distance et abaisser l'énergie du plan d'accolement [63, 64].

On pourrait montrer de la même façon que la superposition des deux réseaux suivant une interface $\{102\}_\alpha$ et $\{110\}_\gamma$ (échantillon 4) conduit à un maximum de coïncidences atomiques si l'on a $<102>_\alpha // <110>_\gamma$. De même, l'accolement $\{102\}_\gamma$ et $\{111\}_\alpha$, correspondant sensiblement à l'échantillon n° 11, donne 1 atome sur 4 en coïncidence pour γ et 1 atome sur 12 pour α si $<110>_\alpha$ est parallèle à $<102>_\gamma$ [51].

En plus des plans d'interface α/γ d'indices relativement simples, nous avons vu que les plans $(h\,k\,l)_\alpha$ peuvent être aussi d'indices non rationnels (fig. 87, 88). Dans ce cas, l'accolement des deux réseaux α et γ correspondant à un minimum de contraintes à l'interface, pourrait se produire aussi suivant des plans $(h'\,k'\,l')_\gamma$ non rationnels, *mais de densité atomique voisine* des plans $(h\,k\,l)_\alpha$ contigus [40].

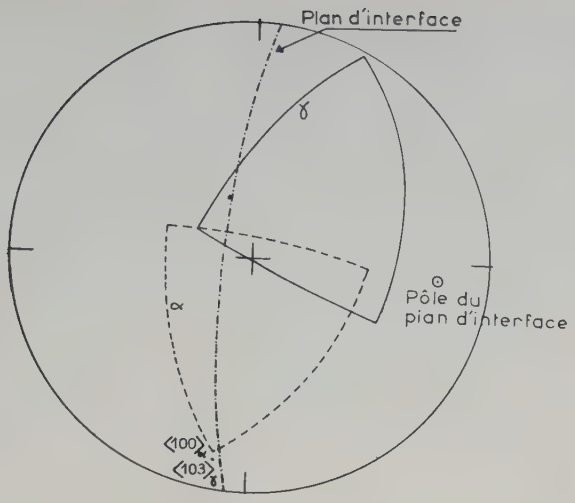


FIG. 91

Projection stéréographique donnant l'orientation des grains α et γ et le plan d'interface pour l'exemple 7 de la figure 89.

Ces configurations très particulières de l'interface correspondent aux mesures absolues de l'énergie $E_{\alpha/\gamma}$ donnant pour celle-ci les valeurs les plus faibles, à savoir voisines de 100 ergs/cm². En effet, lorsque l'interface se trouve tirée par des joints de grains γ de grande énergie, nous avons pu vérifier à la fois par l'autoradiographie (fig. 57) et par l'attaque thermique superficielle (fig. 60) que cette interface tend à adopter un profil rectiligne. La mesure absolue de l'énergie interfaciale sur la partie courbe de la surface de contact α/γ est alors affectée par ce facteur structural. Chaque cas particulier d'interface plane semble donc correspondre à un équilibre plus stable des deux réseaux α et γ dans le gradient de température, équilibre qui peut évidemment être modifié et correspondre à différents plans cristallographiques suivant l'orientation relative des deux grains α et γ contigus.

Signalons enfin que la présence d'interfaces de faible énergie laisse penser que ces dernières seront moins actives vis-à-vis des réactifs chimiques suivant la nature du métal de base. C'est en effet une difficulté qui s'est présentée dans nos expériences avec le fer de zone fondue dont nous ne pouvions plus repérer l'interface après polissage électrolytique. Pour le fer Armco, au contraire, il a été possible en général de révéler par attaque chimique, après élimination de l'image d'attaque thermique par polissage électrolytique, la trace du plan d'interface, sans doute en raison de la persistance de certaines impuretés.

Conclusions générales

Les résultats essentiels dégagés de cette étude sur l'autodiffusion du fer en phase γ et sur la transformation allotropique α/γ par les radiotraceurs sont les suivants :

1) Après une étude critique des différentes méthodes expérimentales utilisées jusqu'à ces dernières années pour la diffusion en volume et la diffusion intergranulaire, nous avons été amené à choisir une méthode capable de différencier sur un même échantillon et à toute température l'importance relative des phénomènes de diffusion en volume et aux joints de grains en raison de l'importance comparable de ces deux mécanismes qui coexistent aux basses températures du domaine γ. La méthode de Gruzin généralisée que nous avons étendue à l'étude quantitative de la vitesse d'autodiffusion aux joints de grains est une méthode de choix qui permet d'établir constamment un parallèle entre les mesures de comptage et les autoradiographies donnant la structure du métal.

C'est aussi pour les basses températures du domaine γ que la mesure des coefficients de diffusion en volume est la plus délicate en raison de l'influence des joints des grains. Nous avons montré en particulier que pour des grains γ de taille comprise entre 250 et 500 microns, les coefficients d'autodiffusion « apparents » étaient dans ce cas très voisins des coefficients d'autodiffusion intrinsèques que l'on peut prévoir par extrapolation à partir des mesures effectuées aux hautes températures atteignant 1 250 °C de révéler par autotempératures compris entre 1100 et 1400 °C, la mesure des coefficients de diffusion en volume est beaucoup moins sensible à ce facteur structural. Il est possible jusqu'à des températures atteignant 1250 °C de révéler par autoradiographie la structure du fer et de suivre ainsi pour chaque température, au delà de la diffusion en volume, l'importance de la taille des grains.

2) Pour le phénomène d'autodiffusion intergranulaire nous avons montré que la théorie de Fisher, seulement applicable aux basses températures où prédomine la diffusion aux joints de grains, ne peut pas être appliquée en toute rigueur même pour les plus faibles températures du domaine γ. La théorie de Whipple

et la solution exacte de son équation permettent seules de décrire rigoureusement la cinétique de diffusion aux joints de grains lorsqu'à ce phénomène est associé un mécanisme de diffusion en volume d'importance comparable.

L'application de cette méthode à du fer de différentes puretés (fer Armco 99,7 %, fer Fast 99,99 %) a permis de montrer que la présence d'impuretés capables de ségréger aux joints de grains augmente la diffusion intergranulaire, mais cet effet des impuretés n'est pas aussi important qu'en phase α.

Il est intéressant par ailleurs de comparer le comportement des joints de grains de grande désorientation dans chacune des phases α et γ: contrairement à l autodiffusion en volume, il ne semble pas y avoir de changement brusque dans les valeurs des coefficients d'autodiffusion intergranulaire au passage du point $\alpha \rightarrow \gamma$. Tout semble se passer comme si les joints de grains de grande désorientation se comportaient de façon identique quel que soit le type de réseau, α ou γ, des cristaux contigus aux joints.

3) L'importance des mécanismes de diffusion dans l'interprétation de la cinétique du frittage du fer après passage du point de transformation α/γ nous a conduit à étudier l'influence des pores sur les vitesses d'autodiffusion comparativement à celles mesurées sur métal compact. La présence des pores permet d'élever de 200 °C la température maximale où il est encore possible de faire une mesure quantitative du coefficient d'autodiffusion intergranulaire. Ce résultat confirme l'existence d'une interaction importante entre les pores et les joints de grains dont la structure est plus imparfaite dans le cas du métal poreux.

4) L'étude comparée de l'autodiffusion du fer en phase γ et de l'hétéro-diffusion du fer dans le nickel confirme à la fois la validité de la méthode de Gruzin généralisée et l'importance des facteurs pureté et présence de pores sur la cinétique des phénomènes de diffusion.

5) Nous avons étudié la transformation allotropique du fer α/γ simultanément par les radiotraceurs et l'attaque thermique superficielle en nous attachant à définir les propriétés de l'interface α/γ dans le cas particulier de monocristaux α partiellement transformés en phase γ dans un gradient de température. Plusieurs propriétés structurales de cette interface ont été définies :

a) Pour de faibles gradients thermiques et pour un fer assez chargé en impuretés (fer Armco 99,7 %), il est possible de conserver des germes de la phase α au-dessus du point de transformation α/γ. Ce phénomène n'est pas observé dans le cas d'un fer très pur de zone fondue.

b) L'énergie interfaciale, mesurée en valeur relative par rapport à des joints γ de grande énergie où se manifeste la diffusion intergranulaire est au plus égale à 400 ergs/cm² environ. Ce dernier résultat est confirmé d'une façon plus précise à partir des profils d'équilibre de l'interface entre les deux phases dont la forme peut être étudiée mathématiquement.

La conservation de vestiges de la phase α au-dessus de la température de transformation α/γ ou inversement de germes γ dans le domaine α peut être attribuée à la fois à la présence de certaines impuretés, capables d'élever ou d'abaisser localement la température du point de transformation α/γ, et aussi aux faibles valeurs de l'énergie interfaciale.

c) Enfin, nous avons observé la présence de portions d'interface à profil rectiligne, suggérant une accommodation progressive des deux réseaux cristallins contigus au cours du recuit prolongé. Ces accolements qui sont particuliers pour chaque cas d'expérience affectent la mesure de l'énergie interfaciale $E_{\alpha/\gamma}$ et semblent correspondre à un équilibre plus stable des grains α et γ dans le gradient de température.

REFERENCES

1. J. Steigman, W. Shockley, F. C. Nix. — *Phys. Rev., 56* (1939), 13.

2. S. N. Kryukov, A. A. Jhoukovitsky. — *Dokl. Akad. Nauk,* S.S.S.R., *90* (1953), 379.

3. P. L. Gruzin. — *Dokl. Akad. Nauk,* S.S.S.R., *86* (1952), 289.

4. J. C. Fisher. — *J. Appl. Phys., 22* (1951), 74.

5. R. T. P. Whipple. — *Phil. Mag., 45* (1954), 1225.

6. J. Cabane. — Thèse, Paris (1962).

7. V. T. Borisov, V. M. Golikov, B. Y. Ljubov, G. V. Shtsherbedinsky. — Conf. Int. sur les radioisotopes, UNESCO RIC/27, Paris, sept. 57, Pergamon Press, London (1958), 232.

8. T. Suzuoka. — *Jap. Inst. Metals, 2* (1961), 25.

9. C. Leymonie. — Thèse, Paris (1960).

10. C. Leymonie, P. Lacombe. — *Int. J. Appl. Rad. and Isotopes, 5* (1959), 175.

11. V. E. Wood, A. E. Austin, F. J. Milford. — *J. Appl. Phys., 33* (1962), 3574.

12. H. S. Levine. C. J. Mac Cullum. — *J. Appl. Phys., 13* (1960), 595.

13. R. E. Hoffman, F. W. Pikus, R. A. Ward. — *Trans. A.I.M.E, 206* (1956), 483.

14. G. Seibel. — Thèse, Paris (1962).

15. R. F. Mehl, C. E. Birchenall. — *J. of Metals, 188* (1950), 144.

16. F. S. Buffington, I. D. Bakalar, M. Cohen. — *Thermodynamic of Powder Metallurgy*, Mac Graw Hill, N. Y. (1951), 92.

17. A. A. Jhoukhovitsky, V. A. Geodakyan. — *S. d. Metallourguisdat* (1955), 267.

18. H. W. Mead, C. E. Birchenall. — *Trans. A.I.M.E., 206* (1956), 1336.

19. P. Lacombe, P. Guiraldenq, C. Leymonie. — Conf. Int. sur les Radioisotopes dans les Sciences Physiques et l'Industrie, UNESCO, Copenhague, 1960, I.A.E.A., Vienne (1962), 179.

— P. Guiraldenq, M. Aucouturier, P. Lacombe. — *C. R. Acad. Sc., 252* (1961), 1317.

20. F. S. Buffington, K. Hirano, M. Cohen. — *Acta Met., 9* (1961), 434.

21. S. Z. Bokstein, S. T. Kishkin, L. M. Moroz. — Conf. Int. sur les Radioisotopes, UNESCO, Paris (1959), Pergamon Press, London (1958), 249.

22. P. Coulomb, C. Leymonie, P. Lacombe. — *Acta Met., 7* (1959), 691.

23. A. D. Le Claire — Conf. on diffusion and Mass Transport in Solids, Reading, avril 1962, *Brit. J. Appl. Physics, 14* (1963), 351.

24. V. I. Arkharov. — Trudy Inst. Fiz. Metallov, n° 16 (1955), 7.

25. S. Ghertriken, D. Tsitsiliano. — Etude des alliages résistant à chaud, chap. III (1958) 161-167 (2779). Traduction IRSID, sept. 1959, T. 1269.

26. N. G. Ainslie, V. A. Philips, D. Turbull. — *Acta Met., 8* (1960), 528.

27. L. H. Van Vlack. — *Trans. A.I.M.E., 91* (1951), 251.

28. G. Cizeron. — Thèse, Paris (1957).

29. H. G. Van Bueren, J. Hornstra. — Proc. 4th Inst. Symp. on the reactivity of Solids, 1960, Amsterdam.

30. J. Brett, L. Seigle. — Fundamentals of Sintering VI (1961). Rapport SEP 259.

31. V. W. Posch. — *Zeitschrift für Electrochemie, 62* (1958), 882.

32. F. A. Milford. — Communication personnelle.

33. R. A. Nickerson, E. R. Parker. — Trans. *A.S.M., 42* (1950), 376.

34. H. Gurgess, R. Smoluchowski. — *J. Appl. Phys., 26* (1955), 491.

35. R. E. Hoffman, F. W. Pikus, R. A. Ward. — *Trans. A.I.M.E., 206* (1956), 483.

36. W. R. Upthegrove, M. J. Sinott. — *Trans. A.S.M., 50* (1958), 1031.

37. M. B. Neiman, A. Y. Shinyaev, B. G. Dzantiev. — *D kl. Akad. Nauk*, S.S.S.R., *91* (1953), 265.

38. P. Lehr. — Thèse, Paris (1957).

39. G. Donze. — Thèse, Nancy (1958).

40. M. de Jong. — Thèse, Amsterdam (1960).

41. W. G. Burgers, J. J. A. Ploos van Amstel. — *Physica, 4* (1937), 15.

42. R. J. Borg, C. E. Birchenall. — *Trans. A.I.M.E., 218* (1960), 980.

43. P. Guiraldenq. — *Métaux, Corr., Ind., 36* (1961), 257.

— P. Guiraldenq, P. Lacombe. — *Acta Met., 11*, n° 2 (1963), 151.

44. P. Guiraldenq, M. Aucouturier, P. Lacombe. — *Mém. Sc. Rev. Mét., 60*, n° 10 (1963), 681.

45. W. T. Read, W. Shockley. — *Phys. Rev., 78* (1950), 275.

46. J. W. Taylor. — *J. Inst. Met., 86* (1957), 456.

47. C. S. Smith. — *Trans. A.I.M.E., 175* (1948), 15.

48. G. Donze, R. Faivre. — *Mém. Sc. Rev. Mét., 57* (1960), 16.

49. J. Grilhe, M. Aucouturier, P. Guiraldenq. — *Acta Met., 11* (1963), 107.

50. O. Kubaschewski, O. L. L. Evans. — *Metallurgical Thermochemistry*, London, Butterworth Springer LTD (1951).

51. P. Guiraldenq, P. Lacombe. — Journées d'Automne de la Société Française de Métallurgie, Paris, oct. 1963. *Mém. Sc. Rev. Mét.* (1965). Sous presse.

52. J. Moreau, J. Benard. — *Acta Met., 10* (1962), 347.

53. P. Lacombe, L. Beaujard. — C. R. Acad. Sc., *219* (1944), 66. *J. Inst. Metals, 74* (1947), p. 1.

54. E. Votava, A. Berghezan. — *Acta Met, 7* (1959), 392.

55. C. S. Barrett. — Structure of Metals. Mc Graw Hill (1952), 37.

56. B. D. Cullity. — Elements of X-Ray diffraction. Add. Wesley Metall. Series (1956), 255.

57. D. Whitwham, M. Mouflard, P. Lacombe. — *Trans. A.I.M.E., 3* (1951), 1070.

58. F. Sebilleau. — *Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 81* (1958), 241.

59. H. Mykura. — *Bull. Inst. of Metals, 4* (1958), 102.

60. G. E. G. Tucker, P. C. Murphy. — *J. Inst. Metals, 81* (1952-1953), 235.

61. P. Lacombe. — *J. Inst. Metals, 81* (1952-1953), 735.

62. Z. S. Basinsky, W. M. Hume-Rothery, A. L. Sutton. — *Proc. Roy Soc.*, A 299 (1955), 459.

63. C. S. Smith. — Imperfections in Nearly Perfect Crystals, John Wiley et Sons (1952), 392.

64. N. H. Fletcher. — *J. Appl. Phys., 35* (1964), 234.

ERRATUM

Page 13, formule (11),
lire :

$$C_v = C_o \exp\left[-\frac{1}{\pi^{1/4}}\frac{\eta}{\beta^{1/2}}\right] erfc\,\frac{\xi}{2}$$

Page 13, formule (12),
lire :

$$\xi = \frac{x - \delta/2}{\sqrt{D_v t}} \qquad \eta = \frac{y}{\sqrt{D_v t}} \qquad \beta = \frac{D_j \delta}{2\,D_v\sqrt{D_v t}}$$

Page 13, formule (13),
lire :

$$C_v = C_o \exp\left(-\frac{1}{\pi^{1/4}}\frac{\eta}{\beta^{1/2}}\right) erfc\,\frac{x}{2\sqrt{D_v t}}$$

Page 13, formule (14),
lire :

$$A_y = K' \exp\left[-\frac{1}{\pi^{1/4}}\frac{1}{\sqrt{D_v t}}\frac{1}{\beta^{1/2}}\,y\right]$$

Page 13, ligne 23,
lire :

$$\frac{x}{2\sqrt{D_v t}} \neq \text{ ou } = 0.$$

Page 15, ligne 3, colonne droite,
lire :

$$b\,h\,\frac{d\,J}{d\,t} = D_j\,\frac{\delta}{2}\left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_{\substack{x=0\\y=0}} + \int_0^b D_v\left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_{y=0} d\,x.$$

Page 21, colonne gauche, ligne 10,
lire :

$$\mu\,I_n - \frac{\partial I_n}{\partial x_n}$$

Page 21, colonne droite, ligne 6,
lire :

$$\mathrm{Log}\left[\mu\,I_n - \frac{I_n}{\partial x_n}\right]$$

Page 21, colonne droite, ligne 14,
lire :

$$\mathrm{Log}\left[\mu\,I_n - \frac{\partial i_n}{\partial x_n}\right]$$

Page 26, colonne gauche, ligne 37,
lire : « alors » au lieu de « lors ».

Page 29, colonne gauche, ligne 4,
lire : expériences.

Page 36, tableau IX, 2e ligne :
lire : $D_j\,\delta = 2{,}14 \cdot 10^{-14}$ cm^3 s^{-1}.

Page 47, colonne droite, ligne 2,
lire : « compris » au lieu de « comprise ».

Page 52, tableau XIV, ligne 9,
lire : zone de diffusion intergranulaire étudiée = 40 microns.

Page 52, tableau XIV, ligne 11,
lire : zone de diffusion intergranulaire étudiée = 20 microns.

Page 58, tableau XVIII,
lire : zone de diffusion intergranulaire étudiée (en microns).

Page 61, colonne gauche,
lire la phrase comprise entre les lignes 11 et 14, aussitôt après la ligne 8.

Page 72, colonne droite, ligne 6,
lire : « gammagènes », au lieu de « alphagènes ».

Page 72, colonne droite, ligne 7,
lire : « alphagènes », au lieu de « gammagènes ».

Page 73, colonne droite, ligne 18,
lire : T_c au lieu de T_2.

Page 74, formule (7),
lire :

$$c = \tau \cdot \frac{T_c}{L\,\dfrac{T}{\partial x}}$$

Page 78, colonne droite, ligne 22,
lire : « mécanisme d'attaque ».

Page 85, colonne droite, ligne 1,
lire : « interfaces », au lieu de « interface ».

Page 87, colonne droite, conclusions générales, lignes 9 et 10, *lire* : « températures du domaine γ. Dans l'intervalle de températures compris entre 1 100 °C et 1 400 °C... ».

Références 37 : (1953).
51 : Mém. Sc. *Revue Mét.* 62, n° 3 (1965), 215.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

" Analyse élémentaire quantitative des alliages métalliques par fluorescence des rayons X "

Vu et approuvé :
Paris, le 25 mai 1964
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris
Jean ROCHE

Extrait de " Métaux, Corrosion, Industries ", nos 470, octobre 1964, 471, novembre 1964 et 472, décembre 1964

IMP. DU COMMERCE - ST-GERMAIN-EN-LAYE